



UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo do efeito da variação na concentração de Al em ligas do
sistema Cu-Al-Mn-Ag

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva

Co-orientador

Araraquara

2016

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

Estudo do efeito da variação na concentração de Al em ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

S237e Santos, Camila Maria Andrade dos
Estudo do efeito da variação na concentração de Al em ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag / Camila Maria Andrade dos Santos. – Araraquara-SP : [s.n.], 2016
103 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno

Coorientador: Ricardo Alexandre Galdino da Silva

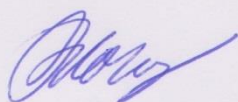
1. Físico-química. 2. Metalurgia física. 3. Diagramas de fase. 4. Química do estado sólido. 5. Ligas. I. Título.

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 05 de agosto de 2016.

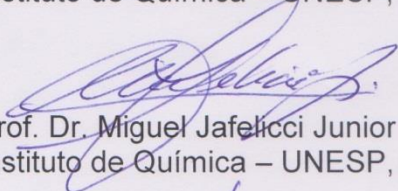
BANCA EXAMINADORA



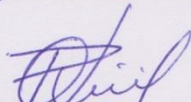
Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



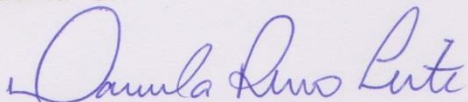
Prof. Dr. Massao Ionashiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Miguel Jafelici Junior
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Rogério de Almeida Vieira
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – UNIFESP,
Diadema -SP



Profª. Drª. Daniela Russo Leite
Faculdade de Tecnologia de Campinas – FATEC, Campinas - SP

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 27/11/1988
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Aracaju-SE
- 1.4. Estado Civil: Solteira
- 1.5. Filiação: José Arnaldo dos Santos e Maria Auxiliadora de Jesus Santos
- 1.6. Profissão: Química
- 1.7. Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, rua Professor Francisco Degni s/n, bairro: Quitandinha, Araraquara, SP - Brasil, Departamento de Físico-Química. Laboratório de Materiais Metálicos.
- 1.8. Endereço Eletrônico: camilaandr@gmail.com

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Licenciatura em Química, concluída em Julho de 2010, Universidade Federal de Sergipe.
- 2.2. Mestrado em Química, concluído em Julho de 2012, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

3. Projetos científicos

- 3.1. Nome: “Obtenção de derivados nitrogenados a partir do ácido úrsólico isolado da *Ixora Coccinea*”; Período: 08/2007 a 07/2009. Agência Financiadora: Capes/UFS-PIBIC (Iniciação científica). Situação: Concluído.

3.2. Nome: “Obtenção de derivados nitrogenados a partir do ácido úrsólico - derivados obtidos a partir do ácido ursólico acetilado em C3”; Período: 08/2009 a 07/2010. Agência Financiadora: CNPq - PIBIC (Iniciação científica). Situação: Concluído.

3.3. Nome: “Estudo da cinética da reação de decomposição da fase martensítica no sistema Cu-Al-Mn-Ag”; Período: 08/2010 a 07/2012. Agência Financiadora: Capes (Mestrado). Situação: Concluído.

3.4. Nome: “Estudo do efeito da variação na concentração de Al em ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag”; Período: 08/2012 a 07/2016. Agência Financiadora: Capes (Doutorado). Situação: Concluído.

4. Artigos publicados

1. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; ODA, N. Y.; SALES, B. O.; SILVA, L. S; SILVA, R. A. G . Phase transformations and aging of the $\text{Cu}_{72.9}\text{Al}_{15.0}\text{Mn}_{10.5}\text{Ag}_{1.6}$ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 685, p. 587-592, 2016.
2. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; BARRETO, J. C. G.; SILVA, R. A. G . Influence of Al concentration on the thermal behavior of Cu-Al-Mn-Ag alloys initially annealed. ***Brazilian Journal of Thermal Analysis***, v. 4, p. 17-20, 2015.
3. SILVA, R. A. G.; PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; CARVALHO, T. M. Characteristics of the Cu-18.84 at.%Al-10.28 at.%Mn-1.57 at.%Ag alloy after slow cooling from high temperatures. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, v. 121, p. 1233-1238, 2015.
4. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SILVA, R. A. G.; **SANTOS, C. M. A.**; MAGDALENA, A. G. Effect of Ag additions on the b phase formation reaction in the Cu-9 wt.%Al-6 wt.%Mn alloy. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 643, p. 275-279, 2015.
5. SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; PAGANOTTI, A. Precipitation hardening in the Cu-11wt.% Al-10wt.%Mn alloy with Ag addition. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 643, p. 178-181, 2015.

6. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; PAGANOTTI, A.; MAGNANI, M. Effect of the Heusler phase formation on the magnetic behavior of the Cu-10wt.%Mn alloy with Al and Ag additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 283-286, 2015.
7. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R.A.G. Bainitic precipitation in the Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn-5wt.%Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. S153-S155, 2014.
8. **DOS SANTOS, CAMILA MARIA ANDRADE**; ADORNO, ANTONIO TALLARICO; DA SILVA, RICARDO ALEXANDRE GALDINO; CARVALHO, THAISA MARY. Martensite decomposition in Cu-Al-Mn-Ag alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 156-159, 2013.
9. WARTHA, E. J.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; JESUS, R. M. The Concept of Electronegativity: Approximations and Separations in Chemistry Textbooks. **Education**, v. 3, n. 2, p. 113-117, 2013.
10. SILVA, R. A. G.; PAGANOTTI, A.; GAMA, S.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Investigation of thermal, mechanical and magnetic behaviors of the Cu-11%Al alloy with Ag and Mn additions. **Materials Characterization**, v. 75, p. 194-199, 2013.
11. SILVA, R. A. G.; GAMA, S.; PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Effect of Ag addition on phase transitions of the Cu-22.26at.%Al-9.93at.%Mn alloy. **Thermochimica Acta**, v. 554, p. 71-75, 2013.
12. SILVA, R. A. G.; PAGANOTTI, A.; JABASE, L.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Ag-rich precipitates formation in the Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 160-162, 2013.
13. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G. Activation energy for the reverse eutectoid reaction in hypo-eutectoid Cu-Al alloys. *Thermochimica Acta*, v. 531, p. 35-41, 2012.

14. **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; WARTHA, E. J. O conceito de eletronegatividade na educação básica e no ensino superior. *Química Nova*, v. 34, p. 1846-1851, 2011.
15. SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; **SANTOS, C. M. A.** Precipitation reaction in alpha-Cu-Al-Ag alloys. *Matéria (UFRJ)*, v. 16, p. 747-753, 2011.

5. Trabalhos apresentados em Congressos

1. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; BARRETO, J. C. G. Estudo da variação da concentração de Al no comportamento térmico de ligas de Cu-Al-Mn-Ag inicialmente recozidas. In: VII Simpósio de Análise Térmica, Bauru-SP, Brasil, 2015.
2. SANTOS, T. C.; ADORNO, A. T.; SANTOS, C. M. A.; CARVALHO, T. M. Estudo da influência da adição de Ag na formação da fase β na liga Cu-8%Al-10%Mn (m/m) In: XXVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2015, Araraquara-SP, Brasil, 2015.
3. **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag (m/m). In: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Serra Negra - SP, Brasil, 2014.
4. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on the kinetics of phase transitions in the Cu-10wt.%Mn-8wt.%Al alloy. In: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Serra Negra - SP, Brasil, 2014.
5. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T. ; SILVA; R. A. G ; CARVALHO, T. M. Ageing of the Cu-15.01at.%Al-10.53at%Mn-1.61at.%Ag alloy. In: 21th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Cancún-México, 2014.
6. SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; PAGANOTTI, A. Precipitation hardening in the Cu-11wt.% Al-10wt.%Mn alloy with Ag

addition. In: 21th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Cancún-México, 2014.

7. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; PAGANOTTI, A.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag and Mn additions on the β phase formation reaction in the Cu-9%wt.Al alloy. In: 21th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Cancún-México, 2014.

8. PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; CARVALHO, T. M.; SILVA, C. Metastable transformations in the Cu-9%Al-10%Mn3%Ag alloy. In: 21th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Cancún-México, 2014.

9. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; PAGANOTTI, A.; MAGNANI, M. Effect of the Heusler phase formation on the magnetic behavior of the Cu-10wt.%Al-10wt.%Mn-4wt.%Ag alloy. In: 21th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Cancún-México, 2014.

10. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; **SANTOS, C. M. A.**; MAGNANI, M. Estudo da formação da fase de Heusler na liga Cu-8%Al-10%Mn-2%Ag. In: 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Natal-RN, Brasil, 2014.

11. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R.A.G.; MAGNANI, M. Phase Transitions in the Cu-10wt.%Mn-10wt.%Al and Cu-10wt.%Mn-10wt.%Al -4wt%Ag alloys. In: VIII Congresso de Microscopia de Materiais, Campinas-SP, Brasil, 2014.

12. SILVA, R. A. G; MOTTA, M. B. J. L.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Bainite precipitation in the Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag alloy. In: VIII Congresso de Microscopia de Materiais, Campinas-SP, Brasil, 2014.

13. PAULETTO, A. F.; Adorno, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Estudo da decomposição da fase martensítica na liga Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Araraquara-SP, Brasil, 2014.

14. SANTOS, T. C.; Adorno, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Estudo do Efeito de Adições de Ag na Resistividade Elétrica do Sistema Cu-Al-Mn. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Araraquara-SP, Brasil, 2014.
15. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; CARVALHO, T. M. Martensite decomposition in Cu-Al-Mn-Ag alloys. In: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Torino-Itália, 2013.
16. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; MAGNANI, M. Phase transitions in the Cu-8wt.%Al-10wt.%Mn alloy with Ag additions. In: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Torino-Itália, 2013.
17. SILVA, R. A. G.; GAMA, S.; JABASE, L.; PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T., **SANTOS, C. M. A.**; CARVALHO, T. M. Ag-rich precipitates formation in the Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag Alloy. In: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Torino-Itália, 2013.
18. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G. Bainitic precipitation in the Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn-5wt.%Ag alloy. In: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. Torino-Itália, 2013.
19. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; CARVALHO, T. M. Kinetics of the bainitic phase precipitation in the Cu- 11wt.% Al-10wt.%Mn and Cu-11wt.% Al-10wt.%Mn- 3wt.%Ag alloys. In: XII Brazilian MRS Meeting. Campos do Jordão-SP, Brasil, 2013.
20. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; MAGNANI, M.; RIBEIRO, R. A. Effect of Al and Ag concentration on the magnetic behavior of the Cu-10wt.%Mn alloy. In: XII Brazilian MRS Meeting. Campos do Jordão-SP, Brasil, 2013.

21. PAGANOTTI, A.; MOTTA, M. B. J. L.; BOSSO, L. M.; **SANTOS, C. M. A.**; CARVALHO, T. M.; ADORNO, A.T.; SILVA, R. A. G. Phase transitions in the Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag alloy. In: XII Brazilian MRS Meeting. Campos do Jordão-SP, Brasil, 2013.
22. BOSSO, L. M.; MOTTA, M. B. J. L.; PAGANOTTI, A.; **SANTOS, C. M. A.**; CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Ageing behavior in the Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag alloy. In: XII Brazilian MRS Meeting. Campos do Jordão-SP, Brasil, 2013.
23. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G.; VELLO, T. P. Influência de adições de Ag nas transições de fase da liga Cu-10%Mn-10%Al. In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP, Brasil, 2013.
24. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Influence of Mn and Ag additions on the reverse martensitic transformation in the Cu-9wt.%Al alloy. In: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. São Carlos-SP, Brasil, 2012.
25. PAGANOTTI, A.; SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Ag precipitation from quenched Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag alloy. In: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. São Carlos-SP, Brasil, 2012.
26. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; MAGDALENA, A. G.; VELLO, T. P.; SILVA, R. A. G. Influence Ag additions on the B2-DO₃(L₂₁)ordering transition in the Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn alloy. In: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. São Carlos-SP, Brasil, 2012.
27. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Isothermal aging kinetics of bainitic precipitation in the Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn-5wt.%Ag alloy. In: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. São Carlos-SP, Brasil, 2012.

28. PAGANOTTI, A.; SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Effect of Mn and Ag addition on the characteristics of the Cu-11%Al alloy. In: XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis-SC, Brasil, 2012.
29. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-9%Al com adições de 6 e 8%Mn 4 e 5%Ag (m/m). In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, Brasil, 2012.
30. SILVA, R. A. G; GAMA, S.; PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.** Effect of slow cooling on the phase transitions of a CuAlMnAg alloy. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, Brasil, 2012.
31. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; **SANTOS, C. M. A.**; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Efeito de adições de Ag nas transições de fase da liga Cu-9%Al-6%Mn. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, Brasil, 2012.
32. MAGDALENA, A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; VELLO, T. P.; SILVA, R. A. G. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-9%Al-3%Ag com adições de Mn. In: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, Brasil, 2012.
33. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-9%Al-6%Mn com adições de Ag. In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas. Universidade de São Paulo. São Carlos - SP, Brasil, 2011.
34. **SANTOS, C. M. A.**; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Kinetics of the Cu₂AlMn phase formation in the Cu-9% Al alloy with Ag and Mn additions. In: X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, Brasil, 2011.

35. MAGDALENA, A. G.; ADORNO, A. T. ; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; HARB, S. V.; SILVA, R. A. G. Phase transitions on continuous heating of the martensitic Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn alloy with Ag additions. In: X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, Brasil, 2011.
36. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G.; **SANTOS, C. M. A.** β phase formation in the Cu-10wt.%Al alloy with Ag additions. In: X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, Brasil, 2011.
37. SILVA, R. A. G; GAMA, Sergio; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; **SANTOS, C. M. A.** Phase transitions in the Cu-22.49at.%Al-10.01at%Mn-1.53at.%Ag alloy. In: X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, Brasil, 2011.
38. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; HARB, S. V.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Influência da concentração de Al na energia de ativação da reação eutetóide reversa em ligas de Cu-Al. In: Encontro de Física 2011. Foz do Iguaçu - PR, Brasil, 2011.
39. ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M.; **SANTOS, C. M. A.**; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag addition on phase transformations of the Cu-9%Al-6%Mn. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis - SC, Brasil, 2011.
40. **SANTOS, C. M. A.**; MACHADO, E. S.; SILVA, R. A. G. Avaliação do Conceito de Eletronegatividade em Livros Didáticos de Química do Ensino Médio. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP, 2010.
41. **SANTOS, C. M. A.**; SANTOS, J. T. M.; MELLO, H.; ECHEVARRIA, A. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do Ácido Ursólico. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP, Brasil, 2010.
42. **SANTOS, C. M. A.**; MELLO, H. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do Ácido Ursólico. In: 20º Encontro de Iniciação Científica da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão - SE, Brasil, 2010.

43. **SANTOS, C. M. A.**; ALMEIDA, D. C.; OLIVEIRA, D. X ; MACHADO, E. S.; WARTHA, E. J.; SILVA, R. A. G. Sólido, líquido, gasoso: fases ou estados físicos?. In: II Encontro Estadual de Química. Itabaiana - SE, Brasil, 2010.
44. **SANTOS, C. M. A.**; MELLO, H. Obtenção de derivados nitrogenados a partir do ácido úrsólico isolado da *Ixora Coccinea*. In: 19º Encontro de Iniciação Científica e 5º de Pós-Graduação. São Cristóvão - SE, Brasil, 2009.
45. DANTAS, P. F. C.; **SANTOS, C. M. A.**; MELLO, H.; MOTA, K. S. Investigação da Utilização de Formas Alternativas no Tratamento de Diabetes Mellitus no Agreste Sergipano. In: I Encontro Estadual de Química. Itabaiana - SE, Brasil, 2009.
46. **SANTOS, C. M. A.**; MELLO, H. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do ácido ursólico isolado da *Ixora Coccinea*. In: I Encontro Estadual de Química. Itabaiana - SE, Brasil, 2009.
47. **SANTOS, C. M. A.**; MELLO, H. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do ácido ursólico isolado da *Ixora Coccinea*. In: 18º Encontro de Iniciação Científica e 4º de Pós-Graduação. São Cristóvão - SE, Brasil, 2008.
48. **SANTOS, C. M. A.**; MOTA, K. S.; MACHADO, L.B. Investigação da Utilização de formas alternativas no tratamento de Diabetes *mellitus* na cidade de Itabaiana - SE. In: XXVII Encontro Nacional dos Estudantes de Química. Fortaleza-CE, Brasil, 2008.
49. **SANTOS, C. M. A.**; LOPES, E. T.; MELLO, H. Cromatografia simples aplicada ao ensino-médio: uma experiência em nível de graduação. In: XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química e III Semana de Química. Dourados - MS, Brasil, 2007.
50. ROCHA, C. P. S.; **SANTOS, C. M. A.**; MELLO, H. Extrato das Flores Coloridas da *Ixora Coccinea* como indicador natural de PH. In: XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química e III Semana de Química. Dourados - MS, Brasil, 2007.

Dedico...

*...ao meu pai, José Arnaldo dos Santos (in memoriam), por seus ensinamentos,
incentivo e dedicação incondicional, os quais foram fundamentais
na minha formação pessoal e profissional.*

Agradecimentos...

- A Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.
- A minha mãe Maria Auxiliadora de Jesus Santos e ao meu irmão José Arnaldo dos Santos Filho pelo carinho, apoio e compreensão.
- Muito especialmente, desejo agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno, pela orientação, dedicação, amizade e paciência durante o tempo de trabalho.
- Ao Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva pela co-orientação neste trabalho, como também, pela amizade, incentivo e ensinamentos que vêm desde a época da minha graduação na Universidade Federal de Sergipe.
- Aos funcionários do Departamento de Físico-Química pela convivência.
- Aos funcionários do Instituto de Química-UNESP/Campus de Araraquara, especialmente a Juan Guerrero Barreto pela amizade e auxílio nas análises/interpretação dos dados de microscopia eletrônica de transmissão.
- A todos os professores que contribuíram para a minha formação.
- Aos meus amigos mais próximos, especialmente a Jackson Trindade dos Santos, meu irmão de alma, que mesmo com a distância se faz presente e torce pelo meu sucesso pessoal e profissional.
- A Capes e ao Programa de Pós-Graduação IQ/UNESP pela bolsa concedida.

Resumo

Neste trabalho os efeitos da variação da concentração de Al sobre as transformações de fase e as propriedades mecânicas das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-10%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag foram estudadas utilizando-se metalografia por microscopias óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e eletrônica de transmissão (MET), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), ensaios de tensão-deformação, análise por dispersão de energias de raios X (EDXS), medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura e medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo de envelhecimento. Os resultados obtidos para as ligas inicialmente submetidas a tratamento térmico de recozimento e inicialmente submetidas a tratamento térmico de têmpera mostraram que o aumento de 7 para 9%Al não modifica o comportamento térmico e a dureza das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, pois as curvas obtidas apresentaram o mesmo perfil, indicando que elas passam pelas mesmas transições. Porém, o aumento de 9 para 11%Al provoca uma mudança nas transformações pelas quais a liga passa, modificando assim o seu comportamento térmico e os valores da microdureza. Nas ligas inicialmente recozidas foi possível notar a ocorrência da decomposição espinodal em decorrência da retenção das fases β_1 e β_3 durante o resfriamento lento das amostras. Os resultados obtidos a partir das ligas submetidas a tratamento térmico de envelhecimento mostraram que aumento da dureza durante este processo está principalmente relacionado à precipitação bainítica. A partir das curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento foi possível obter os parâmetros cinéticos (n , k e E_a), utilizando-se as equações de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) e Arrhenius. Os valores de energia de ativação obtidos mostraram que o aumento na concentração de Al diminui E_a para o processo de precipitação. A diminuição destes valores deve estar associada principalmente à ocorrência da reação de precipitação de uma fase rica em Ag, que deve ocorrer com razoável intensidade na liga com 7%Al e vai diminuindo até não mais ser detectada na liga contendo 11%Al. Os resultados obtidos pelos testes de tensão-deformação indicaram que as ligas com maior teor de Al são mais frágeis.

Palavras-chave: ligas de Cu-Al-Mn-Ag; transições de fase; precipitação bainítica; cinética isotérmica.

Abstract

In this work, the effects of changes in the Al concentration on the phase transformations and the mechanical properties of the Cu-7%Al-10%Mn-3% Ag, Cu-10%Al-10%Mn-3%Ag and Cu-11%Al-10%Mn-3% Ag alloys were studied using metallography by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and electronic transmission microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), stress-strain tests, analysis by X-ray energy dispersing (EDXS), measurements of the variation of electrical resistivity with temperature and microhardness changes measurements with temperature and aging time. The results obtained for alloys initially annealed and initially quenched showed that the increase from 7 to 9% Al does not modify the thermal behavior and hardness of the Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag and Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag alloys. However, the increase from 9 to 11%Al causes a change on the transformations of the alloys, thereby modifying their thermal behavior and values of microhardness. In the annealed alloys it was possible to notice the occurrence of the spinodal decomposition due to the retention of β_1 and β_3 phases during the slow cooling of the samples. The results obtained from aged alloys showed that the hardness increasing observed during this process is mainly related to bainitic precipitation. The isothermal ageing kinetics for this precipitation was studied considering four different ageing temperatures and the kinetic parameters n , k and E_a were obtained using the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) and the Arrhenius equations. The results showed that the increase on the Al concentration decreases the activation energy values for the precipitation process. This should be mainly associated with the occurrence of the precipitation reaction of an Ag-rich phase, that should occur with reasonable intensity in the alloy with 7%Al and decreases until it is no longer detectable in the alloy containing 11%Al. The results obtained for stress-strain testing indicated that the increase in the Al content increases the fragility of the alloys.

Keywords: Cu-Al-Mn-Ag alloys; phase transitions; isothermal kinetics; bainitic precipitation.

Sumário

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1. Ligas metálicas e suas transformações de fase	19
1.2. Transformações difusivas	25
1.2.1. Difusão de longo e curto alcance	26
1.2.2. Cinética isotérmica de transformações difusivas	27
1.3. Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética de transformações de fase	29
1.4. Transformações de fase nos sistemas Cu-Al, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ag	30
2. OBJETIVOS	38
2.1. Objetivo principal	38
2.2. Objetivos específicos	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas a recozimento prolongado	43
4.2. Estudo da reação de decomposição espinodal nas ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-11%Al-10%Mn e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	53
4.3. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente submetidas a tratamento térmico de recozimento	60
4.4. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas à têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C	63
4.5. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente submetidas à têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C	73
4.6. Identificação e caracterização das fases das ligas submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento e estudo cinético isotérmico do processo predominante	75
4.7. Estudo da variação da concentração de Al na ductilidade das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	91
5. CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Ligas metálicas e suas transformações de fase

Ligas metálicas consistem em sistemas materiais formados por dois ou mais componentes, no qual o componente principal, ou seja, em maior quantidade, é um metal. Este é denominado solvente e os elementos adicionados a ele, que podem ser metais ou não-metais, são denominados solutos ou elementos de liga. Se, no estado sólido, os átomos do soluto e do solvente se arranjam no espaço, formando uma rede cristalina, eles constituem uma solução sólida, que caracteriza uma fase. Se essa solução sólida for baseada na rede cristalina de um dos componentes, estando os outros elementos dissolvidos nesta rede, ela é denominada *solução sólida primária*. Se, no entanto, os átomos do soluto e do solvente se arranjam em uma rede cristalina distinta, a solução obtida é denominada *solução sólida secundária* e constitui uma *fase intermediária* [1].

As soluções sólidas primárias podem ser *substitucionais* ou *intersticiais*. No caso dos átomos dos componentes apresentarem raios atômicos próximos, os átomos de um tendem a substituir os átomos do outro, em posições normais da rede cristalina, constituindo uma *solução sólida substitucional*. Se por outro lado, os raios atômicos dos dois componentes são muito diferentes, os átomos do componente que apresenta menor raio tendem a se posicionar nos interstícios da rede cristalina do outro, constituindo uma *solução sólida intersticial*.

Quando a liga é solidificada, os átomos do soluto e do solvente devem arranjar-se na forma de estruturas cristalinas que levam a um estado termodinâmico mais estável, apresentando, portanto, menor energia de Gibbs. A estrutura final pode ser constituída por uma ou mais fases, dependendo das características dos átomos que compõem a liga. Considerando-se, por exemplo, uma liga composta de dois elementos, se os átomos do soluto e do solvente são semelhantes do ponto de vista eletrônico, apresentando raios próximos e mesma estrutura cristalina, a energia interna do sistema material não se altera sensivelmente com a constituição da liga, e a estrutura tende a se apresentar como uma solução única compostas de dois átomos distribuídos aleatoriamente. Se, no entanto, os átomos de soluto e solvente apresentarem tendência de se atrair mutuamente, a energia interna pode diminuir com a formação de um arranjo espacial particular entre eles podendo haver a formação de compostos intermetálicos, quando os átomos do soluto e solvente interagem formando certa quantidade de ligações com caráter mais iônico [1].

A formação de uma solução sólida depende da solubilidade dos elementos que compõem a liga na estrutura cristalina que caracteriza a solução. Assim, por exemplo, em uma liga com dois componentes em que a solubilidade do soluto na rede cristalina do solvente decresce com a temperatura, pode haver a possibilidade de manutenção de uma única solução a temperaturas mais elevadas e, à medida que a temperatura diminui, pode acontecer, a partir de um determinado valor de temperatura, que o teor de soluto na liga ultrapasse o limite de solubilidade do mesmo na rede cristalina do solvente. Isto provoca a precipitação de átomos do soluto e a formação de uma nova solução sólida, que pode ser primária ou secundária. A análise da formação de uma ou mais soluções sólidas em função da solubilidade dos elementos que compõem a liga pode ser feita utilizando-se as regras de Hume-Rothery, que se baseiam na diferença dos raios atômicos dos componentes, na diferença de eletronegatividade e na valência dos mesmos:

- a) *Raio atômico*: quanto maior a diferença entre os raios atômicos, menor a solubilidade, já que os átomos de um componente inseridos na rede cristalina do outro provocam um afastamento dos átomos vizinhos das suas posições de equilíbrio, causando tensões internas na rede. De um modo geral, pode-se considerar que se a diferença entre os raios atômicos dos componentes for superior a 14%, a tendência de formação sólida substitucional é baixa.
- b) *Eletronegatividade*: quanto maior a semelhança nos valores de eletronegatividade, maior a solubilidade e, portanto, maior a tendência de formação de uma solução sólida. Se, no entanto, a diferença de eletronegatividade for relativamente elevada, há maior tendência de formação de um composto intermetálico do que de uma solução sólida.
- c) *Valência*: O metal de menor valência (soluto) provavelmente se dissolverá no metal de maior valência (solvente). Esta regra é válida principalmente para as ligas de cobre, prata ou ouro com metais de valência superior.

Para analisar os limites de solubilidade entre os elementos e a tendência à formação de solução sólida entre eles, devem-se considerar as três regras conjuntamente. Assim, quanto maiores as semelhanças entre os raios atômicos, eletronegatividade e valência, maior a tendência a formação de solução sólida entre os componentes de uma liga metálica [1].

O sistema no qual todos os seus componentes são solúveis entre si, formando uma única solução, é denominado *sistema isomórfico*. Para sistemas isomórficos ideais, os valores de entalpia e entropia não se alteram com a formação da solução. Nos casos reais, esses valores variam afetando o valor de ΔG_S , que representa a diferença de energia de Gibbs entre a solução real e a solução ideal, e é definido como:

$$\Delta G_S = G_S - G_M + T \Delta S_m \quad (1)$$

que rearranjando, obtém-se:

$$G_S = G_M + \Delta G_S - T \Delta S_m \quad (2)$$

Nestas equações, G_S corresponde à energia livre da solução, G_M refere-se à energia livre da mistura, T é a temperatura e ΔS_m representa a entropia da mistura, que corresponde ao aumento da entropia devido à formação da solução.

O termo ΔG_S pode ser positivo, caracterizando um desvio positivo da solução real em relação à ideal, ou negativo, caracterizando um desvio negativo da solução real em relação à ideal. Se ΔG_S for negativo, a partir da Eq. (2) pode-se perceber que ele contribui para a diminuição da energia de Gibbs da solução em relação à energia de Gibbs da mistura mecânica, sendo portanto, favorecida a manutenção de uma única solução. Se, no entanto, o termo for positivo, enquanto a temperatura for alta o suficiente para manter:

$$T \Delta S_m > \Delta G_S \quad (3)$$

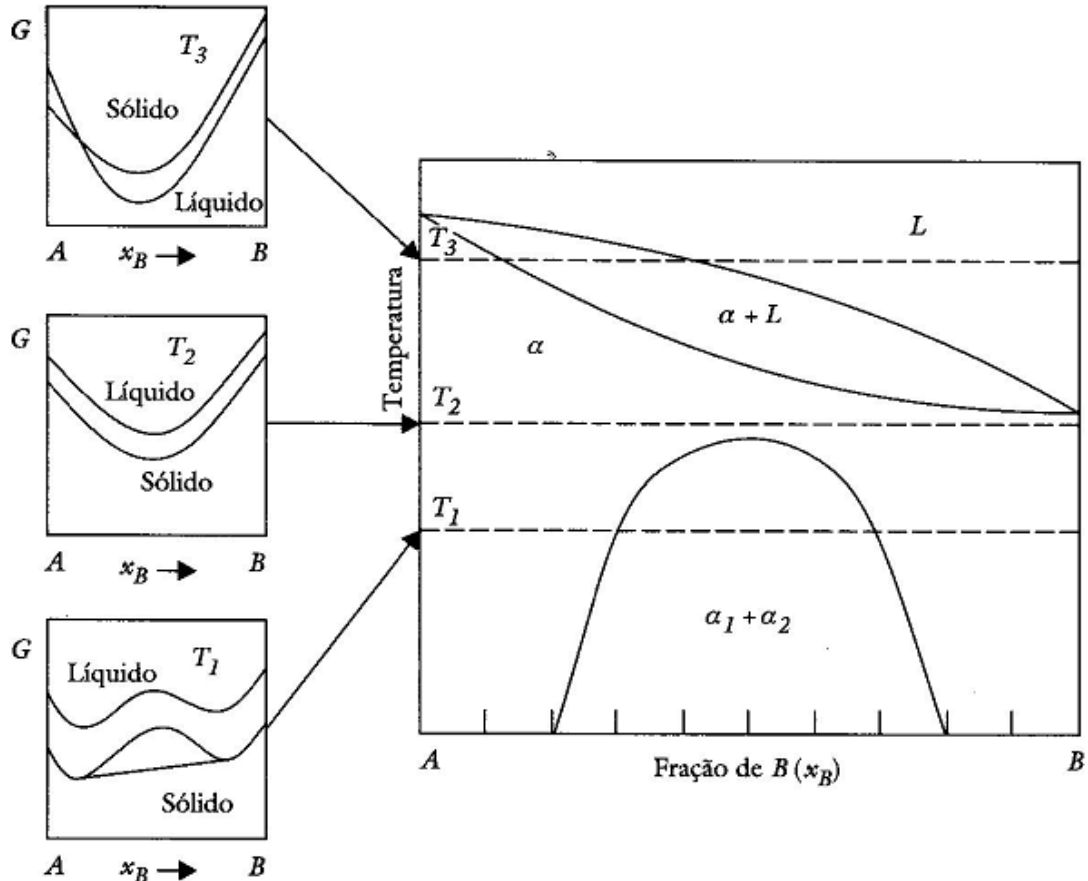
como na Eq. (2) o termo $T \Delta S_m$ é negativo, a energia de Gibbs da solução G_S continuará menor que a energia livre da mistura G_M , favorecendo a manutenção de uma única solução, mas se para temperaturas mais baixas ocorrer que:

$$T \Delta S_m < \Delta G_S \quad (4)$$

a manutenção de uma solução única não é mais possível termodinamicamente, já que provocaria um aumento da energia de Gibbs do sistema, havendo a separação do sistema em duas soluções. Na Figura 1 é apresentado um exemplo de um diagrama de fases onde isto é observado. Em temperaturas elevadas (por exemplo, a temperatura T_3 na Fig. 1) há o

cruzamento das curvas de energia de Gibbs do sólido e do líquido em um único ponto, caracterizando uma tangente comum que determina, para um dado valor de temperatura, a faixa de composições que apresenta uma mistura de fases sólida e líquida. Para temperaturas menores, abaixo da faixa de temperatura de transformação do líquido em sólido para cada composição (por exemplo, a temperatura T_2 no diagrama), enquanto valer a condição da Eq. (3) observa-se a manutenção de uma solução sólida única (α). Entretanto, quando a temperatura for baixa o suficiente para que em uma faixa de composições passe a valer a condição da Eq. (4) (por exemplo, T_1 no diagrama), aparece uma região onde coexistem duas fases sólidas distintas (α_1 e α_2). As frações de B nas fases α_1 e α_2 são definidas pela tangente comum aos dois pontos de mínimo da curva de variação da energia livre da fase sólida com a fração de B, conforme pode ser visto na Figura 1. A região em que se nota a coexistência de duas fases caracteriza um *gap* de solubilidade do sistema. A linha que separa a região monofásica da região de coexistência de duas fases sólidas é denominada *linha solvus* [1].

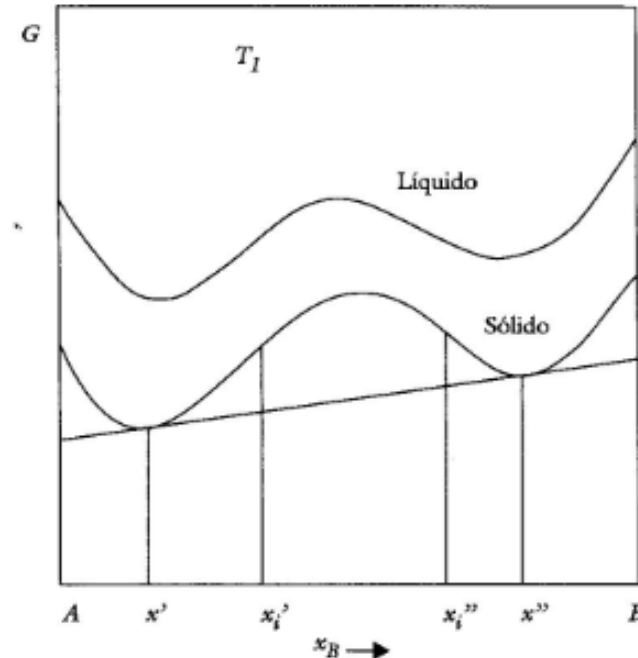
Figura 1. Diagrama de fases de um sistema material em que o desvio positivo em relação ao ideal provoca um *gap* de solubilidade a baixas temperaturas [1].



Fonte: SANTOS, R. G. dos (2006).

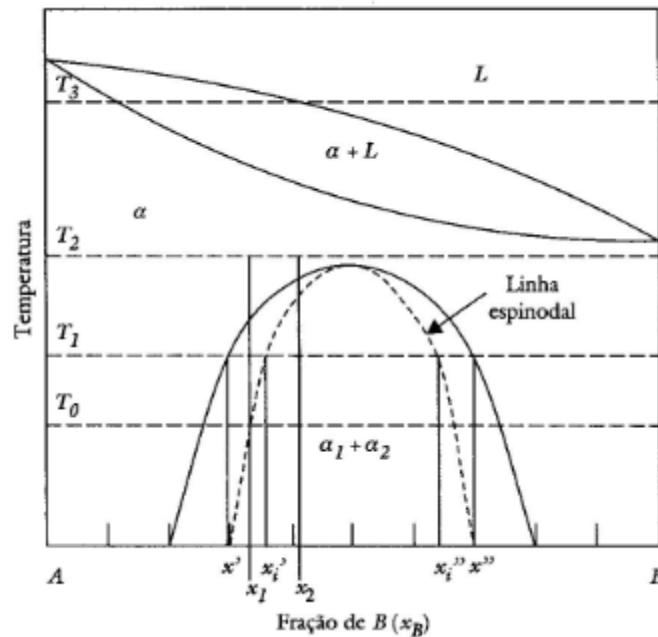
Um conceito importante relativo aos sistemas, que envolvem um *gap* de solubilidade, é o de *ponto espinodal*. A Figura 2 apresenta as curvas de variação da energia livre com a composição para as fases sólida e líquida correspondentes à temperatura T_1 da Figura 1. Como pode ser observado, para a fase sólida há uma tangente que toca dois pontos de mínimo da curva, correspondentes às composições x' e x'' , que caracterizam a faixa de composição para a qual se nota a coexistência de duas fases sólidas (α_1 e α_2) nesta temperatura, ou seja o *gap* de solubilidade. Como entre estes dois mínimos há um ponto máximo, fica evidente a existência de dois pontos de inflexão na curva de energia livre com a composição ($\partial^2 G/\partial x^2$), nos quais a derivada segunda da energia livre com a composição é igual a zero. Esses pontos são denominados pontos espinodais. Para cada temperatura específica, dentro da faixa de temperaturas em que ocorre o *gap* de solubilidade, os pontos x_i' e x_i'' , vão corresponder a diferentes composições. Plotando-se estes pontos no diagrama de fases obtém-se a linha espinodal, apresentada em linha pontilhada na Figura 3.

Figura 2. Curva de variação da energia livre (G) com a fração do componente B (x_B) correspondente a temperatura T_1 na Figura 1.



Fonte: SANTOS, R. G. dos (2006).

Figura 3. Diagrama de fases de um sistema material que apresenta uma descontinuidade na solubilidade, mostrando a linha espinodal [1].



Fonte: SANTOS, R. G. dos (2006).

A localização dos pontos espinodais nos diagramas de fases é especialmente importante na análise de transformações fora do equilíbrio termodinâmico, como por exemplo, quando uma liga com uma determinada composição, no estado sólido, é resfriada de uma temperatura em que se apresenta monofásica para outra em que se apresenta como uma mistura de duas fases, portanto, dentro do *gap* de solubilidade. Se for considerada, por exemplo, a liga com composição x_1 (Fig. 3) na temperatura T_1 , ela estará à esquerda da composição espinodal (x_1'). Se essa liga for resfriada de uma temperatura T_2 , na qual só existe a fase α , até uma temperatura T_1 haverá uma tendência a se formar certa quantidade de α_2 , que apresenta maior quantidade de B, para que o equilíbrio termodinâmico seja restaurado. Para tanto, os átomos de B, devem precipitar da fase α , formando regiões com maior teor de B, para possibilitar a formação da fase α_2 . A fase α remanescente, com menor teor de B, passa a ser denominada α_1 . As frações de B nas fases α_1 e α_2 em uma determinada temperatura são definidas pela tangente comum aos pontos mínimos da curva de variação da energia livre do sólido com a composição (Fig. 2), sendo na temperatura T_1 , iguais a x' e x'' , respectivamente. Para que ocorra a formação da fase α_2 e a transformação de α em α_1 , a precipitação dos átomos de B da fase α deve enriquecer uma região de átomos de B até o valor correspondente a x'' , e a fase α em torno dessa região, com a perda de átomos de B, deve atingir uma

concentração correspondente a x' . Esse tipo de transformação na qual uma fase sólida, neste caso, a fase α se decompõe formando duas outras fases sólidas α_1 e α_2 é denominada *decomposição espinodal* [1].

1.2. Transformações difusivas

Além das reações de precipitação, outro tipo de transformação de fase que pode ocorrer em ligas metálicas é a *transformação polimórfica*. Este tipo de transição é caracterizada por uma mudança no arranjo espacial dos átomos ou moléculas que compõem o material. Isto afeta todos os átomos da liga e tem uma importância muito grande para a microestrutura do material [1]. Em todas as transformações polimórficas e na maioria das reações de precipitação, dois tipos de migração interfacial entre duas fases cristalinas podem ocorrer. No primeiro destes, o cristal produto da reação cresce dentro da fase matriz por um movimento de cisalhamento coordenado de todos os átomos da interface. No segundo tipo, os átomos termicamente ativados “saltam” através da interface produzindo um mecanismo difusivo [2].

A difusão pode ser considerada um movimento de átomos ou moléculas no interior de um sistema material, induzido pelo movimento de vibração dos mesmos, podendo provocar um transporte efetivo de massa. Não são considerados movimentos por difusão aqueles dos átomos ou moléculas que compõem gases e líquidos, provocados por movimentos dos fluidos.

Nos materiais no estado sólido, as forças de interação entre os átomos são de magnitude suficiente para conferir uma estrutura “rígida” no arranjo espacial dos mesmos. Em particular, no caso dos materiais metálicos, os arranjos dos átomos no espaço seguem formas geométricas bem definidas denominadas *células unitárias*. A repetição tridimensional desses arranjos básicos produz uma ordenação de longo alcance no arranjo espacial dos átomos formando uma rede, e a estrutura resultante é denominada *estrutura cristalina*. A estrutura rígida citada anteriormente é, no entanto, relativa, já que os átomos apresentam um movimento de vibração que aumenta com a temperatura do material. São esses movimentos de vibração dos átomos, ativados termicamente, que permitem a difusão atômica. É evidente que o movimento de átomos por difusão no interior dessa rede cristalina “rígida” é muito mais complexo e difícil que no caso dos gases e dos líquidos. Desta forma, a difusão no estado sólido é bem mais lenta do que nos estados líquido e gasoso [1].

A facilidade com que os átomos de um determinado elemento se movem na rede cristalina de outro elemento é indicada por um parâmetro importante denominado coeficiente

de difusão (D). Uma vez que a difusão depende do movimento de vibração dos átomos, cuja amplitude aumenta com a temperatura, o coeficiente de difusão é fortemente afetado por esta. Para se movimentar de uma posição a outra, o átomo deve adquirir, através de colisões com seus vizinhos, uma quantidade de energia equivalente a Q , chamada de energia de ativação para a difusão. A capacidade dos átomos se difundirem deriva diretamente do fato de que, em qualquer temperatura finita eles possuem uma energia cinética térmica, cujo valor médio é $k_B T$ por átomo, onde k_B é a constante de Boltzmann. Os resultados da Mecânica Estatística mostram que a probabilidade de um átomo adquirir esta energia é proporcional a $\exp(-Q/k_B T)$, conhecido como fator de Boltzmann, o que indica de maneira evidente que a velocidade de difusão atômica em qualquer material deve ser fortemente dependente da temperatura. Essas velocidades são expressas em termos do coeficiente de difusão. Foi constatado experimentalmente que este varia exponencialmente com a temperatura, esta dependência pode ser representada pela equação:

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T) \quad (5)$$

onde D_0 e Q são constantes específicas para cada sistema considerado e que podem ser determinadas experimentalmente [3].

1.2.1. Difusão de longo e curto alcance

Os sistemas heterogêneos consistem de uma mistura de fases e as transformações nesses sistemas ocorrem pelo crescimento de uma ou mais fases à custa das outras. Em geral, cada fase não é observada como uma entidade única, mas como uma dispersão de domínios menores. A transformação envolve a formação de novos domínios do produto, o que é chamado de nucleação, e o avanço dos contornos da fase, chamado de crescimento [4].

Para reações de nucleação e crescimento, nas quais as fases matriz e produto possuem diferentes composições, existem dois processos sucessivos de difusão. No primeiro, ocorre o transporte de longo alcance por muitos espaçamentos atômicos comumente descrito como um processo difusional. No segundo, o transporte atômico através da interface, que é um processo difusional termicamente ativado e de curto-alcance conhecido como processo interfacial.

A difusão de longo alcance envolve apenas uma fração do número total de átomos disponíveis para a nova fase, somente aqueles necessários para mudar a composição da fase matriz em relação à nova fase. Uma vez que as duas reações, difusão de longo alcance e a

etapa interfacial de curto alcance, são reações sucessivas, o mais lento dos dois processos irá controlar a velocidade da reação. Isto é o contrário da situação onde há possibilidade de ocorrência de duas reações alternativas, por exemplo, a formação da fase estável com energia livre mais baixa ou uma fase metaestável com uma energia livre mais elevada que a anterior. Quando existem duas ou mais reações alternativas, a reação mais rápida determinará a velocidade da transformação e a microestrutura resultante. Esta situação acontece, por exemplo, em reações de endurecimento por precipitação em temperaturas baixas e força motriz elevada, onde os precipitados metaestáveis com barreiras baixas para a nucleação formam-se em preferência aos precipitados estáveis, quando estes são mais difíceis para nuclearem. A reação metastável inicial remove muito da força motriz para a formação da fase estável, desta forma o produto metaestável pode permanecer por um tempo considerável na amostra [2].

1.2.2. Cinética isotérmica de transformações difusivas

No estudo cinético de transformações de fase no estado sólido não é possível determinar diretamente a quantidade de fase produto formada. Assim, a alternativa encontrada é utilizar métodos indiretos. Este estudo pode ser realizado considerando-se a existência de uma relação linear entre o valor de uma propriedade física observada, por exemplo: dureza, entalpia ou resistividade elétrica, e a fração transformada de um dos componentes. A fração transformada (y) pode ser definida como:

$$y = \frac{[P(t) - P_0]}{[P_\infty - P_0]} \quad (6)$$

Onde P_0 e P_∞ representam, respectivamente, ao valor da propriedade no início e no final da transformação e $P(t)$ corresponde ao valor da propriedade em um instante t . Em geral, os estados de referência P_0 e P_∞ são dependentes da temperatura. A diferença $[P_\infty - P_0]$ pode ser tomada como aproximadamente constante no intervalo de temperaturas considerado experimentalmente [5, 6].

A velocidade de uma transformação que ocorre por nucleação e crescimento depende da velocidade de nucleação, da velocidade de crescimento dos domínios individuais e do

efeito da interferência entre domínios vizinhos por contato direto e também por competição de longo alcance pelos átomos do soluto [4].

Em um processo isotérmico, a velocidade de transformação dy/dt , de modo geral, pode ser representada por:

$$\frac{dy}{dt} = k(T) f(y) \quad (7)$$

A constante de velocidade é definida pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

onde E_a é a energia de ativação para o processo e R é a constante dos gases. Assim, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$\frac{dy}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(y) \quad (9)$$

Dentre as equações mais utilizadas para descrever processos isotérmicos, encontram-se as equações de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) e de Austin-Rickett (AR), mostradas abaixo:

$$\text{(JMAK)} \quad \frac{dy}{dt} = kn(1-y)(kt)^{n-1} \quad (10)$$

$$\text{(AR)} \quad \frac{dy}{dt} = kn(1-y)^2(kt)^{n-1} \quad (11)$$

onde k é a constante de velocidade dependente da temperatura, t é o tempo e n é um parâmetro que depende do mecanismo de nucleação e do processo de crescimento [7]. O termo relacionado com a parte não-transformada, $(1-y)$ ou $(1-y)^2$, inclui um fator de interação mútua igual a 1 ou 2, que é comumente usado para corrigir alguns efeitos como a diminuição

da quantidade de soluto na matriz não-transformada, devida ao crescimento competitivo dos produtos da reação, a colisão direta de dois produtos da reação ou a exaustão dos sítios de nucleação [8].

1.3. Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética de transformações de fase

As medidas de dureza constituem um método não-destrutivo bastante útil para se testar a resistência de um material à deformação e também a eficácia de diversos tratamentos metalúrgicos, como: tratamentos térmicos, endurecimento por precipitação e outros [9]. A dureza pode ser definida como a resistência de uma superfície a entalhes localizados, feitos por um entalhador-padrão sob condições padronizadas. Quanto menor for o entalhe feito sob essas condições, maior será a dureza do material. Existem vários testes de medida de dureza, com condições específicas, nos quais a dureza obtida para um metal, embora empírica, pode ser comparada diretamente para vários materiais, com base na resistência relativa à deformação. Existe grande interesse na medida da dureza de componentes bastante pequenos ou mesmo de fases individuais em uma microestrutura. Esta medida é chamada de microdureza e o tipo de teste de microdureza mais utilizado é o da pirâmide de Vickers, que utiliza como entalhador uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre as faces igual a $\theta = 136^\circ$. A medida da diagonal D da base da pirâmide, entalhada no material, junto com o valor da carga aplicada F e do seno da metade do ângulo entre as faces, substituídos na relação abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza Vickers (HV) [9-11].

$$HV = \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} \quad (12)$$

A cinética isotérmica de uma grande variedade de reações no estado sólido pode ser descrita por uma função da forma geral dada pela equação $dy/dt = k^n t^{n-1} (1 - y)$, onde $y(t)$ é a fração transformada, k e n são parâmetros cinéticos. A velocidade da reação é pequena no início, aumenta até um máximo e então decresce até zero, devido aos efeitos da influência direta de domínios vizinhos nucleados. O fator $(1 - y)$ pode ser visto como uma compensação ao retardo na velocidade de reação, causado por essa influência direta. Admitindo-se k e n como constantes independentes de y e t , a integração da equação geral fornece $\ln 1 / 1 - y =$

$(kt)^n$. Esta equação fornece uma curva sigmoideal e uma forma equivalente desta equação é $y = 1 - \exp(-kt)^n$, que é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [4].

Considerando a microdureza HV como a propriedade física que varia com o tempo, podemos escrever a fração transformada (y), como:

$$y = \frac{[HV(t) - HV_0]}{[HV_\infty - HV_0]} \quad (13)$$

e a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov pode ser escrita na forma:

$$\frac{[HV(t) - HV_0]}{[HV_\infty - HV_0]} = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (14)$$

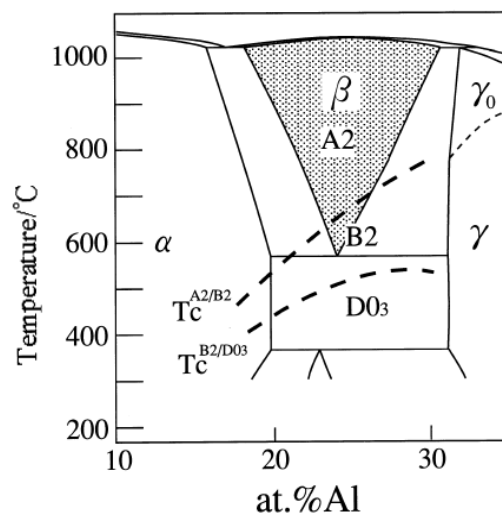
onde HV_0 representa a dureza na parte inicial da curva, período em que a dureza permanece constante e que é chamado de período de indução ou de incubação, $HV(t)$ representa a dureza em um instante (t), e HV_∞ representa a dureza no equilíbrio, após o término da reação.

1.4. Transformações de fase nos sistemas Cu-Al, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ag

As ligas com memória de forma são materiais de estímulo-resposta, ou seja, são caracterizados pela capacidade de recuperar a sua forma original após significativa deformação plástica. Este grupo de ligas metálicas apresenta um notável potencial de alterar sua estrutura cristalográfica, como um resultado de uma mudança na temperatura e/ou na tensão aplicadas [12, 13]. Estas mudanças cristalográficas estão associadas com a transição da fase martensítica para a austenítica, e vice-versa. Atualmente sabe-se que as propriedades de memória de forma são funções da microestrutura, incluindo o tamanho do grão, textura e precipitação [14]. As ligas que apresentam efeito memória de forma podem ser utilizadas em diferentes setores, como por exemplo, na engenharia aeroespacial e na produção de dispositivos médicos, por possibilitarem a miniaturização de equipamentos e dispositivos, aliados à redução de custos [15-20]. Entre as ligas que podem apresentar este efeito encontram-se as ligas à base de cobre. Estas possuem maior condutividade térmica e elétrica, boa ductilidade e menor custo do que as ligas de NiTi, as mais amplamente utilizadas. Estas vantagens têm motivado inúmeras pesquisas sobre essas ligas à base de Cu [12].

O sistema binário de Cu-Al é um dos mais importantes das ligas à base de Cu. Isso se deve principalmente ao seu baixo custo, quando comparado com os demais sistemas à base de cobre [21]. O equilíbrio de fases do sistema binário Cu-Al tem sido bastante estudado por ser este um dos sistemas básicos para ligas ternárias e quaternárias à base de cobre que apresentam o efeito memória de forma [22-32]. No sistema Cu-Al, a fase β desordenada, com estrutura do tipo A2, é estável no intervalo de composições entre 9 e 14(m/m)%Al ou (20 e 30at.%Al), em temperaturas acima de 560 °C (Fig. 4). Durante o resfriamento rápido, processo denominado têmpera, esta fase passa por uma transição ordem-desordem em dois estágios: β (A2 Cu-desordenada bcc) \rightarrow β_2 (B2-CuAl) \rightarrow β_1 (DO₃-Cu₃Al) [24, 33]. Em meio a este processo, a fase β de alta temperatura se ordena e, para certas composições, em temperaturas mais baixas, passa por uma transformação martensítica. Como já citado, esta fase martensítica tem recebido uma atenção especial por ser responsável pelas propriedades do efeito memória de forma, o que confere uma considerável importância tecnológica a este sistema [22]. Este efeito baseia-se no fato de que a fase β estável de altas temperaturas transforma-se em fase martensítica, após resfriamento rápido. Esta fase, após sofrer um processo de deformação, assume uma nova forma geométrica e quando submetida ao aquecimento transforma-se novamente em fase β , com a recuperação da forma original do sistema [22].

Figura 4. Diagrama de fases do sistema Cu-Al mostrando as temperaturas das transições ordem-desordem A2-B2-DO₃ [21].



Fonte: KAINUMA, K. et al. (1996).

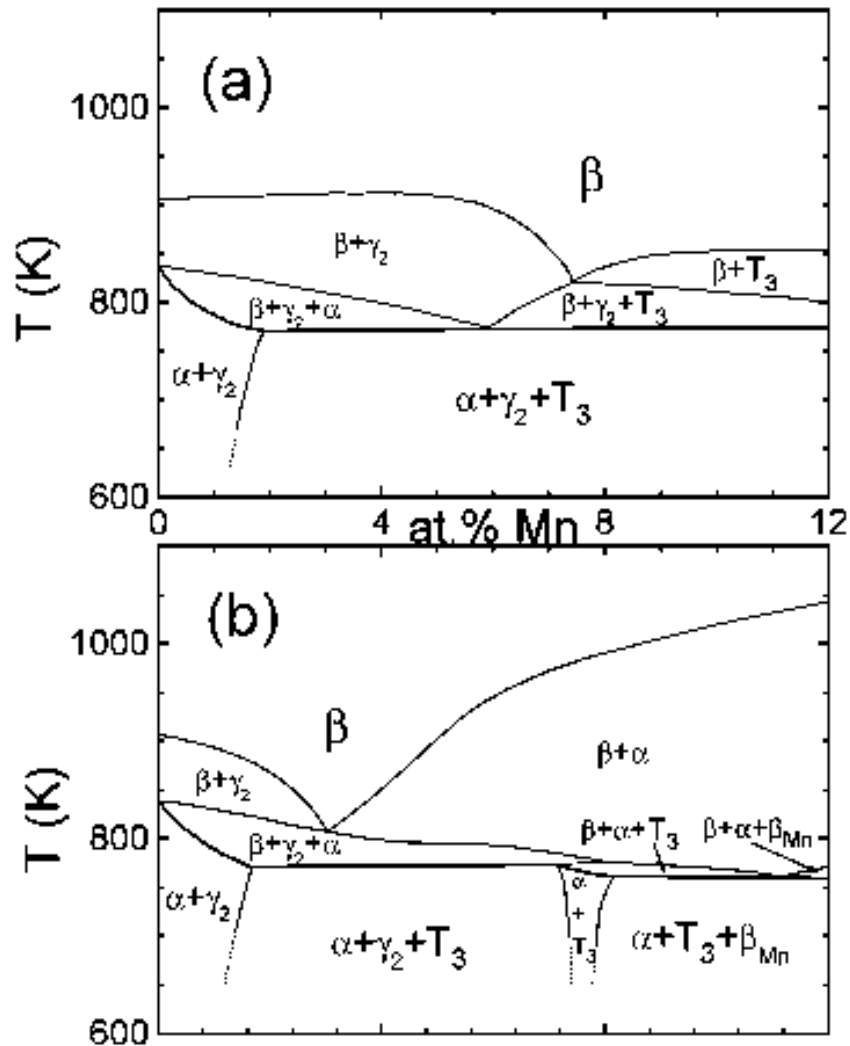
Assim como as ligas do sistema binário Cu-Al, as ligas de Cu-Al-Mn também são comercialmente atrativas. A adição de Mn às ligas binárias promove uma melhora da ductilidade, aumenta a estabilidade da fase β em relação à decomposição difusional e retarda esta transição, tornando a fase β metaestável em baixas temperaturas [22-24]. Por causa disto, propriedades de memória de forma mais interessantes podem ser obtidas, e as ligas de Cu-Al-Mn ou aquelas à base de Cu-Al-Mn têm sido preferidas em algumas aplicações tecnológicas. No sistema Cu-Al-Mn, a fase β desordenada é a fase de equilíbrio em temperaturas elevadas. Em temperaturas abaixo de 400 °C, dependendo da concentração de Mn e Al, a fase β se decompõe durante o resfriamento lento. As fases estáveis correspondentes a esta região são: α -Cu, T_3 -Cu₃Mn₂Al, γ_2 -Cu₉Al₄ e β -Mn (Fig. 5).

No sistema Cu-Al-Mn, quando a fase β (A2) de alta temperatura é retida durante o resfriamento rápido, ela também passa por uma transição ordem-desordem em dois estágios: β (A2) \rightarrow β_2 (B2) \rightarrow β_1 (DO₃) ou β_3 (L2₁), em que β_1 e β_3 , correspondem, respectivamente, às fases (Cu,Mn)₃Al e Cu₂MnAl (Fig. 6). Um estudo a respeito destes dois tipos de estruturas de fase ordenada, a partir de microscopia eletrônica de transmissão e dados de difração de elétrons, mostrou que o ordenamento DO₃ existe para baixas concentrações de Mn enquanto que o ordenamento L2₁ existe para elevados teores de Mn, como mostrado na Figura 7 [21]. Quando as ligas de Cu-Al-Mn são lentamente resfriadas, uma decomposição espinodal pode ocorrer abaixo de 350 °C, formando a fase Cu₃Al paramagnética e a fase Cu₂MnAl que se ordena ferromagneticamente. O ferromagnetismo da fase β_3 (L2₁), bem como, o seu momento magnético de saturação resultam do ordenamento atômico dos átomos de Mn [21, 25].

Medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura têm sido utilizadas para estudar a separação das fases β_1 (DO₃) e β_3 (L2₁) em ligas de Cu-Al-Mn. Nos intervalos de temperatura em que a amostra não passa por nenhuma mudança estrutural, a resistividade elétrica exibe o comportamento conhecido de variação linear com a temperatura. Entretanto, quando ocorre uma transição de fase, como uma separação de fases (precipitação de fases em equilíbrio ou decomposição espinodal) ou ainda uma transição ordem-desordem, a resistência desvia de seu comportamento linear. A determinação da temperatura na qual ocorre esse desvio fornece uma estimativa confiável da temperatura de transição, ou da temperatura do início da decomposição. No sistema Cu-Al-Mn, a separação entre a fase β_1 (DO₃), pobre em Mn, e a fase β_3 (L2₁), rica em Mn, produz um decréscimo no valor da resistividade elétrica, e essa diminuição aumenta com o aumento do grau de decomposição. A origem deste decréscimo está no fato da fase β_3 (L2₁) ser magneticamente ordenada e, portanto, apresenta uma resistividade mais baixa que a fase homogênea inicial. Além disso, a distribuição ao

acaso dos átomos de Mn na fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ pode agir como impurezas de espalhamento e consequentemente uma redução no teor de Mn desta fase também contribui para a diminuição da resistividade elétrica da amostra, devido à separação das fases [34].

Figura 5. Diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Al-Mn: ao longo da linha de composição $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Mn}$ (a) e ao longo da linha de composição $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Mn}_2$ (b) [25].



Fonte: OBRADÓ, E. et al.(1998).

Figura 6. Representação esquemática mostrando a sequência de ordenamentos para os sistemas: Cu-Al (a) e Cu-Al-Mn (b) [21].

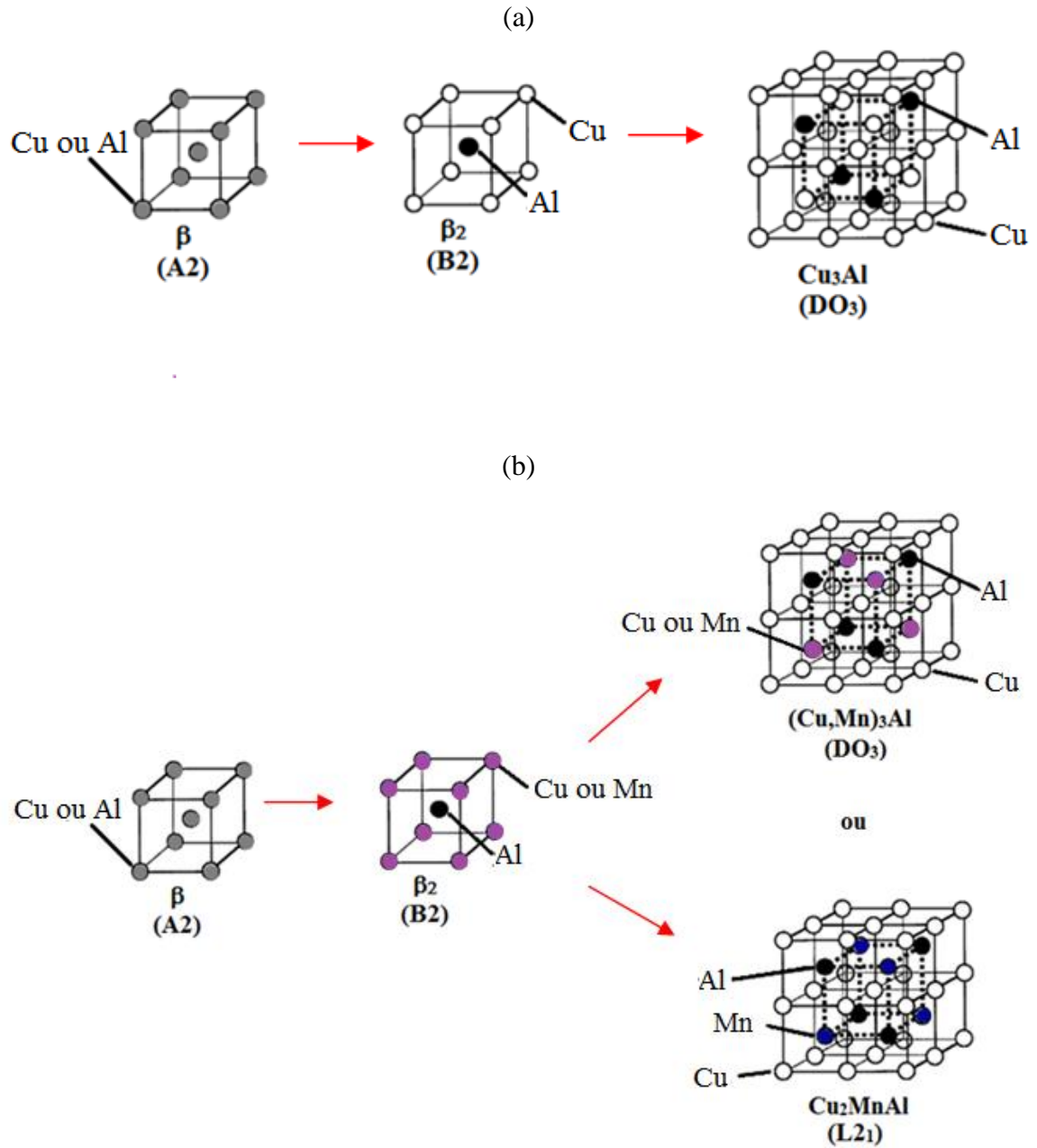
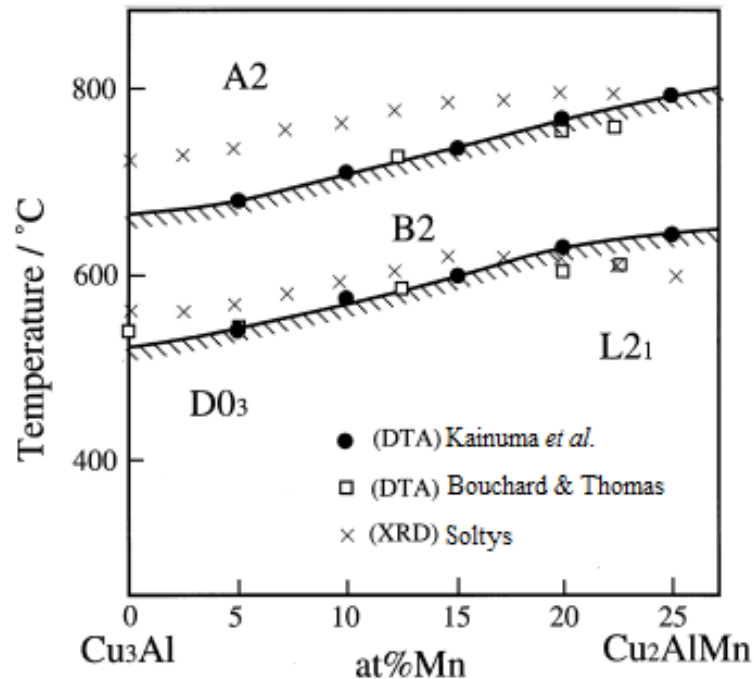


Figura 7. Diagrama de fases mostrando os ordenamentos da fase β no sistema Cu-Al-Mn [21].



Fonte: KAINUMA, K. et al.(1998).

As ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Mn com baixa concentração de Al são bastante dúcteis e apresentam boa resistência mecânica. O aumento na ductilidade em ligas de Cu-Al-Mn, com efeito memória de forma, é atribuído a um decréscimo no grau de ordenamento da fase matriz $L2_1$. Para composições acima de 16at.% Al a fase $L2_1$ transforma-se martensiticamente para a estrutura 6M, enquanto que para composições abaixo de 16at.% Al o ordenamento da estrutura A2 para $L2_1$ é suprimido por têmpera e a transformação martensítica da estrutura A2 para 2M (A1 fcc, desordenada) ocorre a baixas temperaturas. Outra característica interessante das ligas de Cu-Al-Mn é a possibilidade de se obter endurecimento por envelhecimento da fase β . Os resultados obtidos para uma liga $Cu_{71,9}Al_{16,6}Mn_{9,3}Ni_{2}B_{0,2}$ (at.%) mostraram que quando esta liga é submetida ao processo de envelhecimento ocorre um aumento na dureza da liga. O aumento na dureza foi devido à formação de finas placas de fase bainítica (α). A cinética da transformação bainítica foi descrita pela equação de Austin-Rickett, com energia de ativação em torno de 60 kJmol^{-1} , aproximadamente igual à obtida para a liga Cu-Zn-Al com elevado grau de ordenamento na fase β [7].

O sistema Cu-Al-Mn, assim como a base binária Cu-Al, é muito sensível às variações na composição e tratamento térmico. A adição de um quarto elemento a esse sistema de ligas pode alterar as propriedades importantes desse sistema. Considerando-se que as ligas de Cu-Al-Mn apresentam um bom grau de recuperação de forma, tamanho de grãos elevado [35] e que a presença de Mn diminui a resistência à corrosão do material, a presença de átomos de Ag em ligas desse sistema ternário pode alterar as propriedades das ligas de Cu-Al-Mn [36].

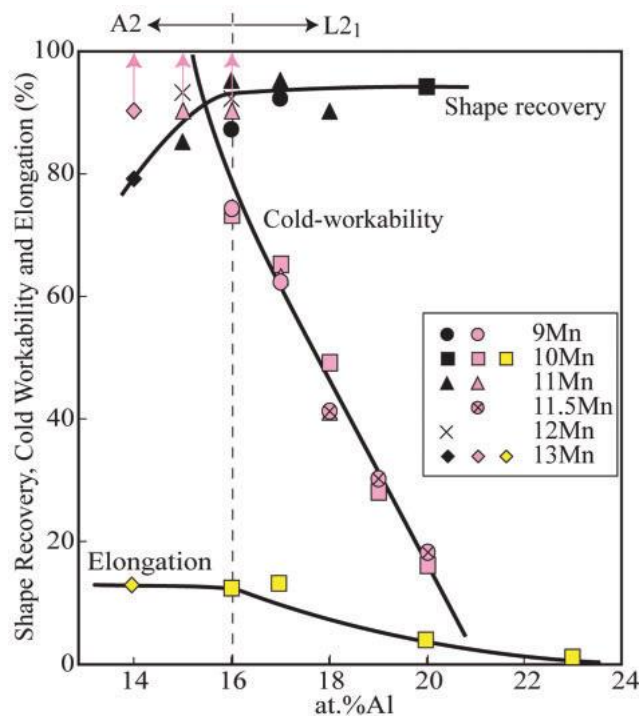
Existem poucos estudos na literatura consultada sobre o efeito das adições de Ag nas propriedades térmicas, mecânicas e magnéticas de ligas do sistema Cu-Al-Mn [37-47]. Sabe-se que a Ag é pouco solúvel no Cu, enquanto Al e Mn têm solubilidade mais elevada. A solubilidade da prata no cobre aumenta com a temperatura e a presença de alumínio, formando o sistema ternário Cu-Al-Ag. Nesse caso a solubilidade da Ag no cobre pode atingir valores até em torno de 6%Ag (m/m) em temperaturas elevadas (aproximadamente 800°C), dependendo da concentração de Al [48]. Como os átomos de Ag não formam compostos intermetálicos no sistema Cu-Al-Ag, eles interferem apenas no intervalo de estabilidade das fases formadas no sistema Cu-Al [49], na cinética de envelhecimento da fase martensítica [50], na formação das fases β e β_1 de alta temperatura [51], refinam os grão da fase α melhorando as propriedades mecânicas do sistema [52], melhoram a resistência à corrosão [36] e podem ainda contribuir significativamente para a diminuição do tempo de meia-vida de bactérias nocivas ao homem depositadas na superfície desses materiais, pois a Ag tem propriedade antimicrobiana muito marcante [53]. Em ligas do sistema Cu-Al-Ag, inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C, também foi verificado que no intervalo de temperaturas entre 200 e 450 °C ocorre a formação de precipitados ricos em prata com pequenas frações de Al e Cu dissolvidas neles, quando a fase martensítica é lentamente aquecida [51].

Considerando que os átomos de Mn são relativamente solúveis no Cu, no Al e na Ag, a formação de precipitados ricos em Ag com frações de Cu, Al e Mn dissolvidas neles pode ocorrer em ligas quaternárias de Cu-Al-Mn-Ag, tornando possível a existência de propriedade magnética associada com a formação dos precipitados de prata. É também interessante salientar que a interação dos precipitados ricos em Ag e os precipitados da fase ordenada Cu_2MnAl podem produzir alterações nas propriedades magnéticas do sistema. Os intervalos de estabilidade das transformações de fase previstas para o sistema quaternário Cu-Al-Mn-Ag devem ser diferentes daqueles observados para os sistemas ternários Cu-Al-Ag e Cu-Al-Mn e, portanto, mudanças nas temperaturas das transformações martensítica direta e reversa são esperadas. As propriedades mecânicas do sistema quaternário Cu-Al-Mn-Ag podem ser

melhoradas em relação àsquelas observadas para a liga Cu-Al-Mn, já que a prata pode atuar também como um elemento refinador de grãos [52].

Dessa forma, para este trabalho foram selecionadas como base as ligas de Cu-Al-Mn com concentração de Al entre 7 (~15%at.) e 11%(~21%at.) e teor de Mn entre 10% e 11%, pois estas composições apresentam o melhor compromisso entre propriedades mecânicas e composição, como pode-se observar na Figura 8, além disso, em concentrações em torno de 10%Mn a fase ferromagnética Cu_2AlMn pode ser formada. A concentração de 3%Ag foi definida em função de outros trabalhos realizados com ligas de Cu-Al-Ag [54] que mostraram uma boa resposta em termos das transições de fase, fazendo com que a transformação martensítica destas ligas fosse elevada a valores consideráveis. Além disso, esta concentração de prata pode ser totalmente dissolvida na matriz metálica em temperaturas elevadas.

Figura 8. Gráfico que mostra a relação entre a composição e as propriedades mecânicas das ligas de Cu-Al-Mn [55].



Fonte: SUTOU, Y. et al. (2008).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

Estudar os efeitos da variação da concentração de Al sobre as transformações de fase e as propriedades mecânicas das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.

2.2. Objetivos específicos

- a) Estudar as transições de fase estáveis e metaestáveis que ocorrem nas ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag, caracterizar as fases presentes e determinar seus intervalos de estabilidade.
- b) Estudar as propriedades térmicas e mecânicas das ligas quaternárias em função da concentração de Al.
- c) Estudar a existência da falha de miscibilidade e a ocorrência da decomposição espinodal no intervalo de concentrações considerado.
- d) Estudar a cinética de reação de precipitação bainítica utilizando modelo cinético isotérmico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag foram preparadas em um forno a arco com atmosfera inerte de argônio. As ligas foram fundidas utilizando-se um cadinho de cobre refrigerado internamente com água corrente. Para a fusão foram utilizados metais com pureza não inferior a 99,95% que foram distribuídos em camadas ao longo do cadinho de fusão. Estas camadas foram dispostas em ordem crescente das densidades dos metais puros. A etapa inicial da fusão consistiu na preparação do ambiente interno do forno. Nesta etapa foi realizado vácuo primário dentro do ambiente onde ocorreu fusão da liga. Após a realização de vácuo primário, o ambiente foi enriquecido com Argônio até pressão parcial de 0,50 atm e um novo procedimento para realização de vácuo primário foi executado. Essa sequência foi repetida por três vezes para diminuir a fração residual de ar atmosférico no ambiente da fusão. Após as três “lavagens” com Argônio, o ambiente foi novamente enriquecido de Argônio e a pressão parcial residual de ar atmosférico ficou em torno de 10^{-4} atm. Este quadro corresponde à situação em que a fusão foi realizada. Os tarugos produzidos apresentaram aproximadamente 30 g, 40 mm de comprimento e diâmetro em torno de 10 mm. Para realização dessa etapa foi utilizado o equipamento instalado no Laboratório de Materiais Metálicos - ICAQF, Diadema - SP.

A partir dos tarugos obtidos foram cortados discos com cerca de 2,0 mm de espessura que foram laminados a frio para a obtenção de pequenas placas quadradas, com cerca de 15 mm de lado e 1,0 mm de espessura. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento por 120 horas a 850 °C para homogeneização e, em seguida, foram utilizadas para a obtenção de curvas de variações da microdureza com temperatura de têmpera e o tempo de envelhecimento. Para a obtenção das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas amostras cilíndricas com 3,0 mm de diâmetro. As amostras foram novamente recozidas, nas mesmas condições citadas anteriormente, e submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno EDG 3P com controle de temperatura.

O comportamento térmico das ligas foi estudado utilizando-se um equipamento DSC Q-20 da TA Instruments. A calibração dos pontos de temperatura e da entalpia foi efetuada com padrão de metal índio. Painéis padronizados de platina foram utilizados para todas as amostras e a célula do DSC foi purgada com gás argônio a uma vazão constante de 50 mLmin⁻¹. A resistência térmica e a capacidade calorífica foram calibradas em razões de aquecimento entre 5,0 e 30 °Cmin⁻¹ no intervalo de temperaturas entre 30 e 600 °C. A

aquisição dos dados foi realizada utilizando-se um microcomputador acoplado ao DSC e o tratamento dos dados foi feito utilizando o programa Universal Analysis da TA Instruments. As curvas foram normalizadas e a massa média das amostras foi de 100 mg.

As fases presentes nas ligas foram identificadas e caracterizadas por difratometria de raios X utilizando-se um difratômetro Siemens D500, por microscopia óptica utilizando-se um microscópio metalográfico Opton com estação de captura e análise de imagem e por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico LV5900 e um FEG Inspect 50F de alta resolução com microanalisador acoplado para aquisição de EDXS, ambos instalados no LNnano / LNLS. Para a revelação e observação das fases presentes nas amostras por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, os corpos de prova foram atacados quimicamente com um reagente à base de cloreto férrico composto por: 25 mL de HCl 37% (m/m) em 100 mL de água destilada e 10g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão, as amostras foram inicialmente cortadas em discos de 3 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Em seguida, as amostras foram polidas em uma politriz da marca South Bay Technology (SBT), modelo 920, até atingirem 100 μm de espessura. Posteriormente, as amostras foram desbastadas até uma espessura de 10 μm utilizando um “*dimple*” da marca South Bay Technology (SBT), modelo 515, usando carbeto de silício como abrasivo. Finalmente utilizou-se pasta de diamante nanocristalino 0,25 μm para polir as amostras. O furo no disco foi feito através do polidor eletrolítico Single Vertical-Jet, modelo 550D, da marca South Bay Technology (SBT). A tensão foi variada entre 6 a 8 V e a solução eletrolítica utilizada foi de 30% (v/v) de ácido nítrico em metanol. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips, modelo CM200, operado a 200 kV.

Para obtenção das medidas de variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera, algumas amostras foram inicialmente submetidas a recozimento prolongado e outras amostras foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água gelada. Estes tratamentos térmicos consistiram em:

[a] recozimento: realizar um aquecimento controlado até 850 °C, com permanência nessa temperatura durante 120 horas e resfriamento controlado a uma razão em torno de 1 °Cmin⁻¹. Este tratamento foi utilizado para permitir que todos os processos difusivos das ligas ocorram nos intervalos de tempo e de temperatura considerados, e as fases mais estáveis na temperatura ambiente sejam obtidas sem nenhuma fração relativa da fase de alta temperatura, além de aliviar as tensões da rede;

[b] têmpera: deixar as amostras na temperatura de 850  C durante 1 hora e em seguida resfri las rapidamente em água a 0  C. De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al [56] na temperatura de 850  C, as ligas encontram-se no campo de existência da fase β . Em seguida as amostras foram mantidas no forno durante 1 hora nas temperaturas entre 100 e 850  C, caracterizando assim um processo isocrônico (tempo constante). As medidas de microdureza foram efetuadas em intervalos de temperatura de 50  C e os valores da dureza correspondem à média de dez indenta es. Foi utilizado um microdur metro Buehler Micromet 2003.

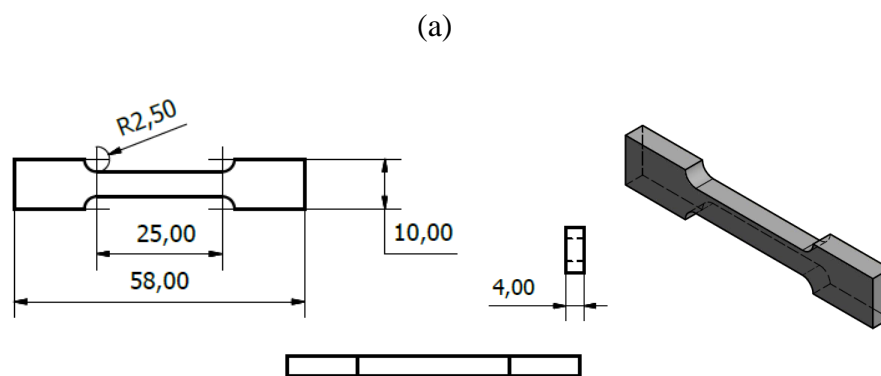
Para o estudo da cinética isotérmica foi utilizado o tratamento térmico de envelhecimento, que consiste na passagem de um estado metaestável para um estado mais estável, variando o tempo e fixando a temperatura. Para tanto, as amostras foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C água a 0  C e em seguida foram realizadas medidas de microdureza com o tempo de envelhecimento em quatro temperaturas diferentes, as quais foram selecionadas a partir do máximo obtido nas curvas isocrônicas para as amostras inicialmente submetidas a têmpera. A partir das curvas de varia o da microdureza com o tempo de envelhecimento foi possível obter os parâmetros cinéticos (n , k e E_a), utilizando-se as equa es de Johnson-Mehl-Avrami-Komogorov (JMAK) e Arrhenius [7].

Os ensaios de traço foram realizados em amostras das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag com as dimensões mostradas na Figura 9. Os corpos de prova foram inicialmente preparados e submetidos a um tratamento térmico que consistiu em deixá-los a 850  C por 3 horas e depois resfriá-los a 1  Cmin⁻¹, para aliviar as tensões produzidas durante a usinagem das peças. Após o recozimento, os corpos de prova foram deixados a 850  C por 1 h e resfriados em água a 0  C, para produzir as fases ordenadas a partir da β (A2) de alta temperatura. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, sem extens metro e com velocidade de avanço igual a 0,50 mm/min. Para os ensaios de traço foi utilizada uma máquina de ensaio universal controlada eletronicamente por um microcomputador. A norma utilizada nos ensaios de traço foi a ASTM A370.

As medidas de varia o da resistividade elétrica com a temperatura foram realizadas utilizando-se o método dos quatro pontos e utilizando-se a norma . Além dos terminais da medida de RE, um termopar foi fundido no corpo de prova para que o controle de temperatura fosse realizado de forma mais precisa durante todo o experimento. Antes da prepara o dos corpos de prova, as amostras foram inicialmente polidas para revelar a microestrutura dos gr os e depois homogeneizadas durante 5 horas a 900  C e resfriadas em água a 27  C. Corpos de prova retangulares com aproximadamente 25,0 mm de comprimento, 1,0 mm de espessura

e 2,0 mm de largura foram preparados para a execução dos ensaios. Após a preparação dos corpos de prova, os mesmos foram homogeneizados por 1 hora e, na sequência, resfriados em água na temperatura ambiente. A norma utilizada nas medidas de resistividade foi a ASTM: A34/A34M. As medidas foram realizadas pelo Grupo de Propiedades Mecánicas y Transformaciones de fase, do Instituto de Física de Materiales - Tandil, Argentina.

Figura 9. Dimensões (em mm) dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração (a) e imagem de um corpo de prova produzido (b).



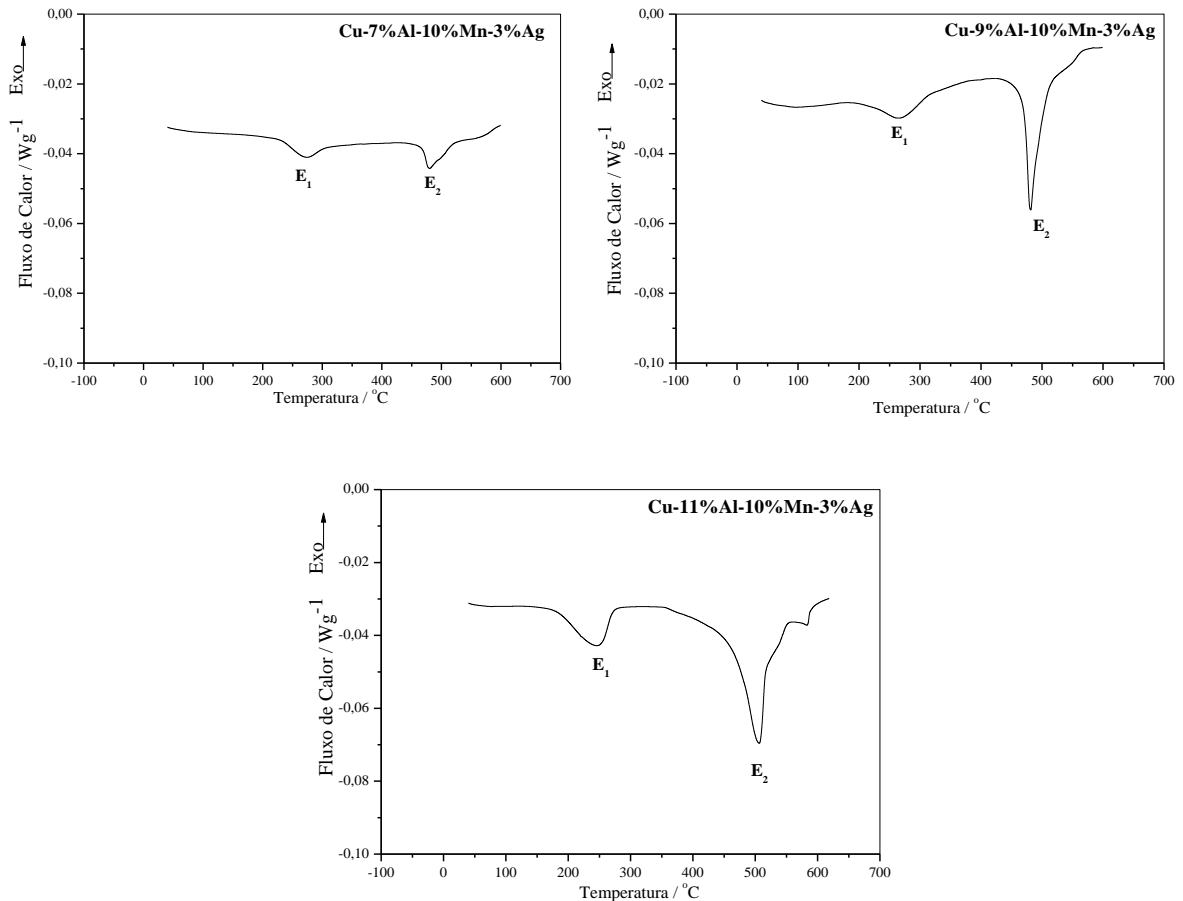
Fonte: Elaborado pela Autora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas a recozimento prolongado

A Figura 10 mostra as curvas DSC obtidas com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag, em amostras inicialmente submetidas a recozimento prolongado. Nestas curvas é possível observar a presença de dois eventos endotérmicos e uma posterior mudança na linha de base. A identificação das transformações correspondentes a estes eventos térmicos foi feita analisando-se os difratogramas de raios X das Figuras 11-13, as micrografias das Figuras 14-19 e consultando dados da literatura [25, 57].

Figura 10. Curvas DSC obtidas para amostras das ligas inicialmente recozidas obtidas com razão de aquecimento igual a $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Analisando os difratogramas de raios X das Figuras 11-13 é possível notar que as três ligas inicialmente recozidas apresentam as fases estáveis esperadas a partir de dados da literatura [16], como também, as fases metaestáveis retidas durante o resfriamento lento das amostras (β_1 e β_3). Para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozidas, como previsto pelo diagrama de fases da Figura 5, além da fase α rica em cobre e da fase $T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$, também era esperada a presença da fase β_{Mn} . Embora não tenha sido detectada no difratograma de raios X obtido para as ligas inicialmente recozidas (Figs. 11 e 12), esta fase deve estar presente, mas em quantidade muito pequena quando comparada com a fração relativa da fase α , não permitindo assim identificá-la por difratometria de raios X. Nas ligas contendo 7 e 9%Al não foi possível observar a presença de fase γ_2 (Cu_9Al_4). Na liga contendo 11%Al a fase γ_2 foi devidamente identificada por difratometria de raios X, como também, por microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 14-a). A Fig. 14-b mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão e a difração de elétrons obtida para a fase $T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$ na liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.

As Figuras 15-18 mostram as micrografias óticas e eletrônicas de varredura obtidas para as ligas submetidas a recozimento prolongado. Nestas imagens pode-se observar a presença de duas regiões distintas, a região granular e a região nos contornos dos grãos. Os grãos devem corresponder à fase $\alpha\text{-Cu}$ e os contornos de grão às fases intermetálicas. Para todas as ligas é possível verificar a presença de precipitados que se localizam preferencialmente nos contornos de grão. A Figura 16-a mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozida, a Figura 16-b mostra a imagem obtida para a amostra posteriormente submetida a têmpera a partir de 150 °C e a Figura 16-c mostra o mapeamento obtido por EDXS sobre a linha indicada na micrografia na região dos contornos de grão, passando por um precipitado. No EDXS pode-se observar que a fração relativa de Ag é muito maior na região relacionada com o precipitado do que na região do contorno de grão e que a concentração de cobre é muito maior nos contornos de grão do que na região do precipitado. A Figura 18-d mostra um EDXS obtido para os precipitados observados na Figura 18-a, mostrando que estes precipitados consistem em uma fase contendo principalmente cobre e prata. Desta forma, o evento térmico E_2 ocorre a dissolução de precipitados ricos em Ag (Tabela 1).

Analisando-se o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al-Mn [25, 57], observa-se que não são esperadas transformações de fase no intervalo de temperatura entre 200 - 350 °C para as ligas com as concentrações de Al e Mn estudadas.

Analisando os difratogramas de raios X (Figs. 11-13) e as imagens de difração de elétrons (Figs. 14 e 19) é possível notar que as ligas inicialmente recozidas apresentam as fases estáveis esperadas [25, 57], como também, as fases metaestáveis retidas durante o resfriamento lento das amostras (β_1 e β_3). Segundo o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Mn-Al [25, 57], a fase β é estável em temperaturas acima de 500 °C. Desta forma, as ligas estudadas não deveriam apresentar esta fase quando submetidas a recozimento prolongado. A presença das fases β_1 e β_3 indica que a transição correspondente ao evento térmico E_1 , deve estar associada à uma transformação sofrida por essas fases metaestáveis. A literatura mostra que abaixo de 350 °C, a fase β de ligas de Cu-Al-Mn pode sofrer uma decomposição espinodal levando à formação de β_1 e β_3 [21]. Isto indica que a transição correspondente ao evento endotérmico E_1 , em torno de 250 °C, deve estar associada à decomposição espinodal reversa: $\beta_1(\text{DO}_3) + \beta_3(\text{L2}_1)_f \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$ para as ligas com 7 e 9%Al, e $\beta_1(\text{DO}_3) + \beta_3(\text{L2}_1)_f \rightarrow \beta_3(\text{L2}_1)_p$ para a liga com 11%Al (Tabela 1).

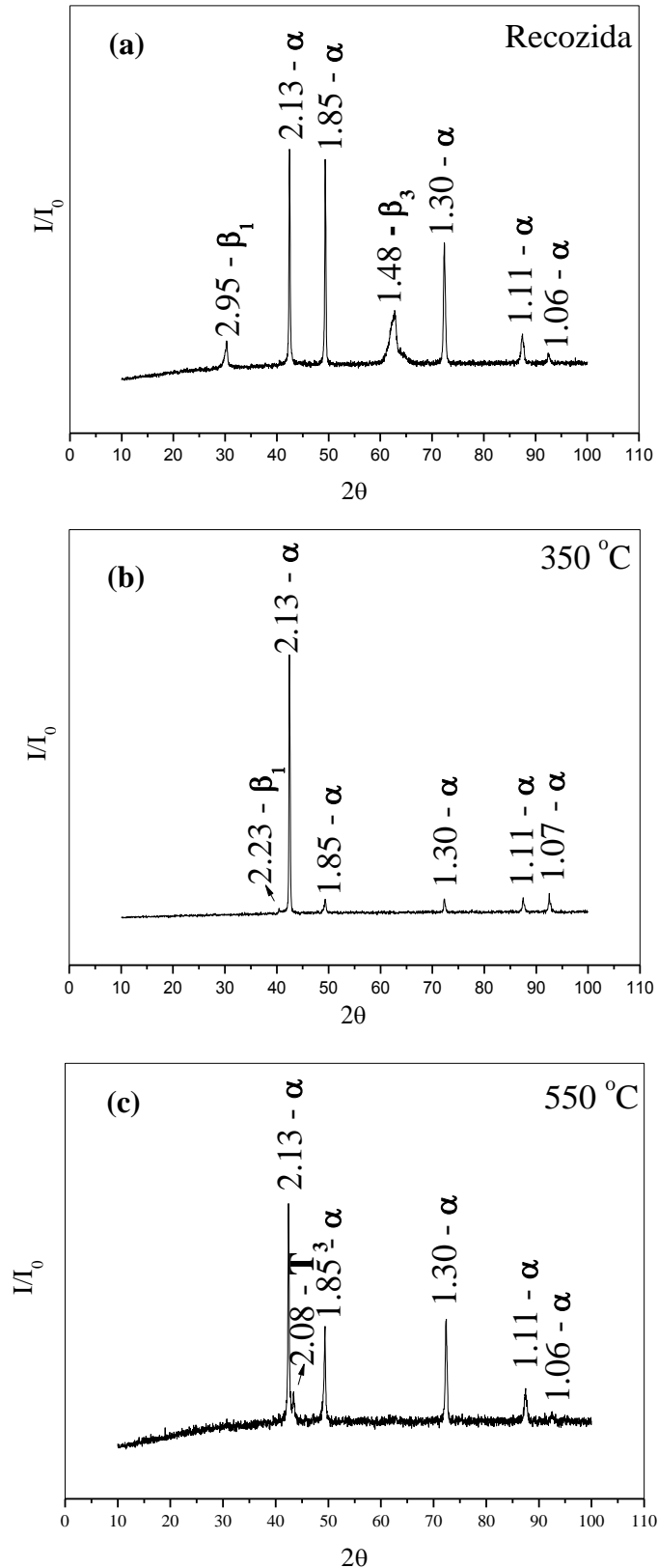
Analisando-se os difratogramas de raios X obtidos e os dados da literatura é possível notar que o evento endotérmico E_2 , em torno de 470 °C, também deve estar associado com as transições $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ [25] e $\alpha + \beta_{\text{Mn}} + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \text{T}_3 + \alpha$ para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag. Já para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag a transição correspondente é $\alpha + \gamma_2 + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \alpha + \gamma_2$ e $\beta_3(\text{L2}_1)_p \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ (Tabela 1) [25]. A posterior mudança na linha de base, em torno de 580 °C, esta deve estar associada à formação da fase $\beta(\text{A2})$ [25].

Tabela 1. Transições associadas aos eventos térmicos E_1 e E_2 [25].

Ligas	E_1 (~250 °C)	E_2 (~470 °C)
Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag	(1) $\beta_1(\text{DO}_3) + \beta_3(\text{L2}_1)_f \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$	(2) $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ (3) $\alpha + \beta_{\text{Mn}} + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \text{T}_3 + \alpha$ (4) <i>Dissolução de precipitados ricos em Ag</i>
Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag	(1) $\beta_1(\text{DO}_3) + \beta_3(\text{L2}_1)_f \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$	(2) $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ (3) $\alpha + \beta_{\text{Mn}} + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \text{T}_3 + \alpha$ (4) <i>Dissolução de precipitados ricos em Ag</i>
Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	(1) $\beta_1(\text{DO}_3) + \beta_3(\text{L2}_1)_f \rightarrow \beta_3(\text{L2}_1)_p$	(2) $\beta_3(\text{L2}_1)_p \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ (3) $\alpha + \gamma_2 + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \gamma_2 + \alpha$ (4) <i>Dissolução de precipitados ricos em Ag</i>

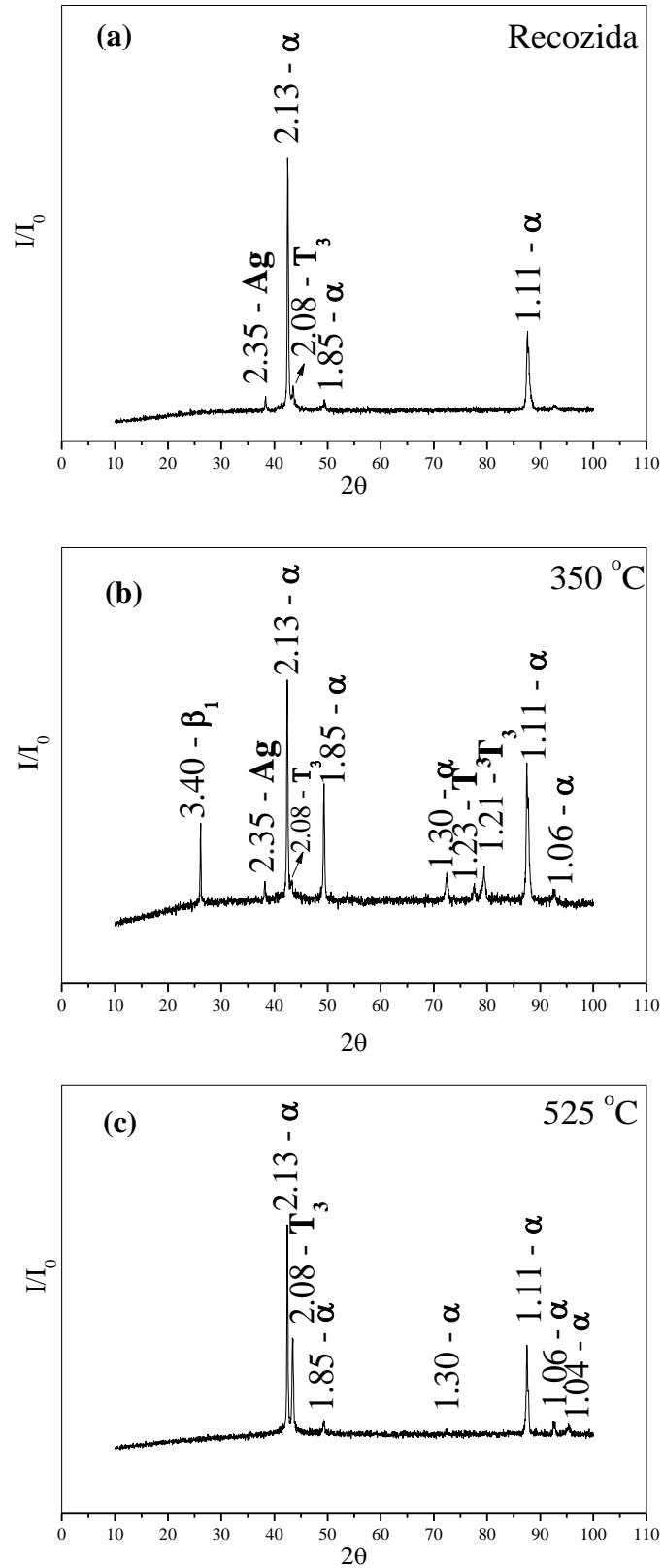
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 11. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozida (a) e posteriormente submetida a têmperas a partir de 350  C (b) e 550  C (c).



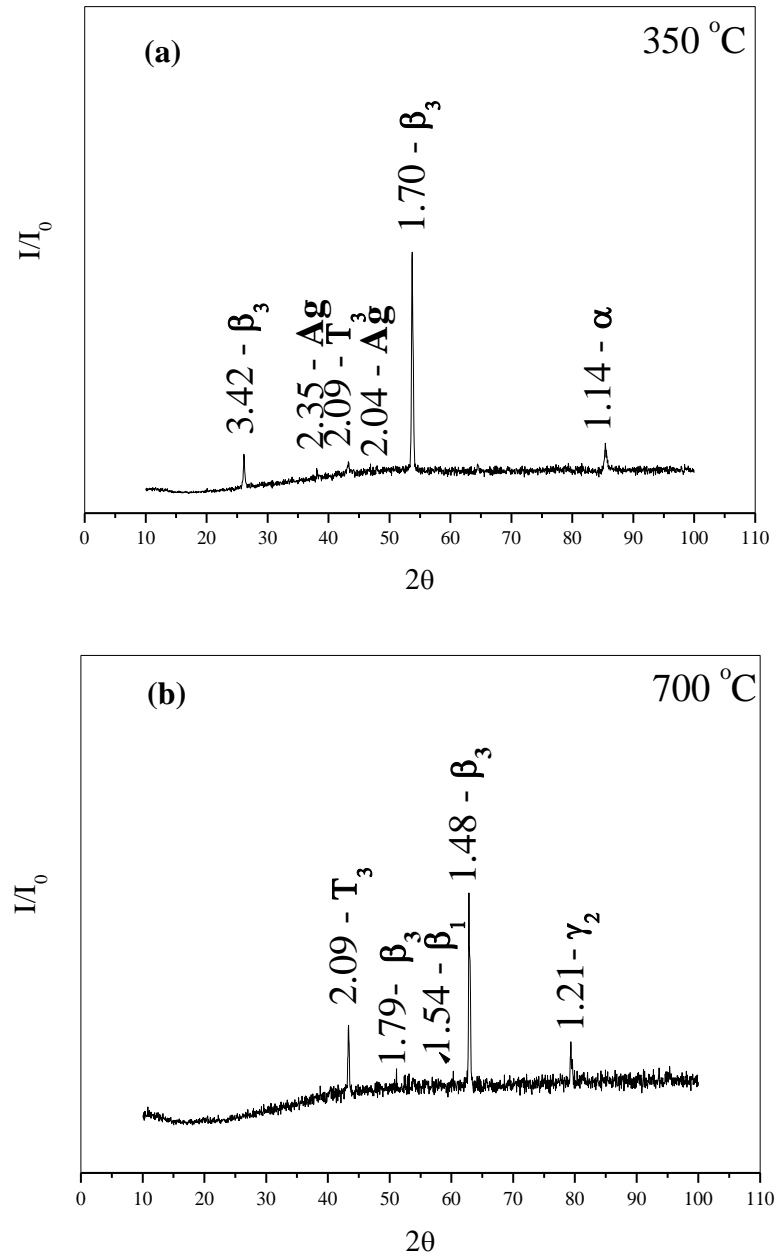
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 12. Difratomogramas de raios X obtidos a partir de amostras da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozidas (a) e depois submetidas a têmperas sucessivas a partir de 350  C (b) e 525  C (c).



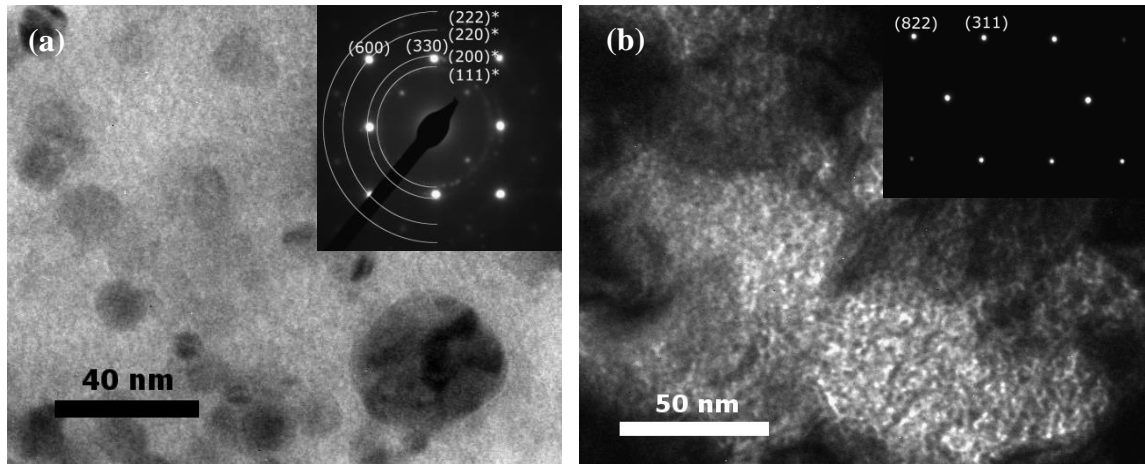
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 13. Difratogramas de raios X obtidos a partir de amostras da liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozidas e depois submetidas a têmperas sucessivas a partir de 350  C (a) e 700  C (b).



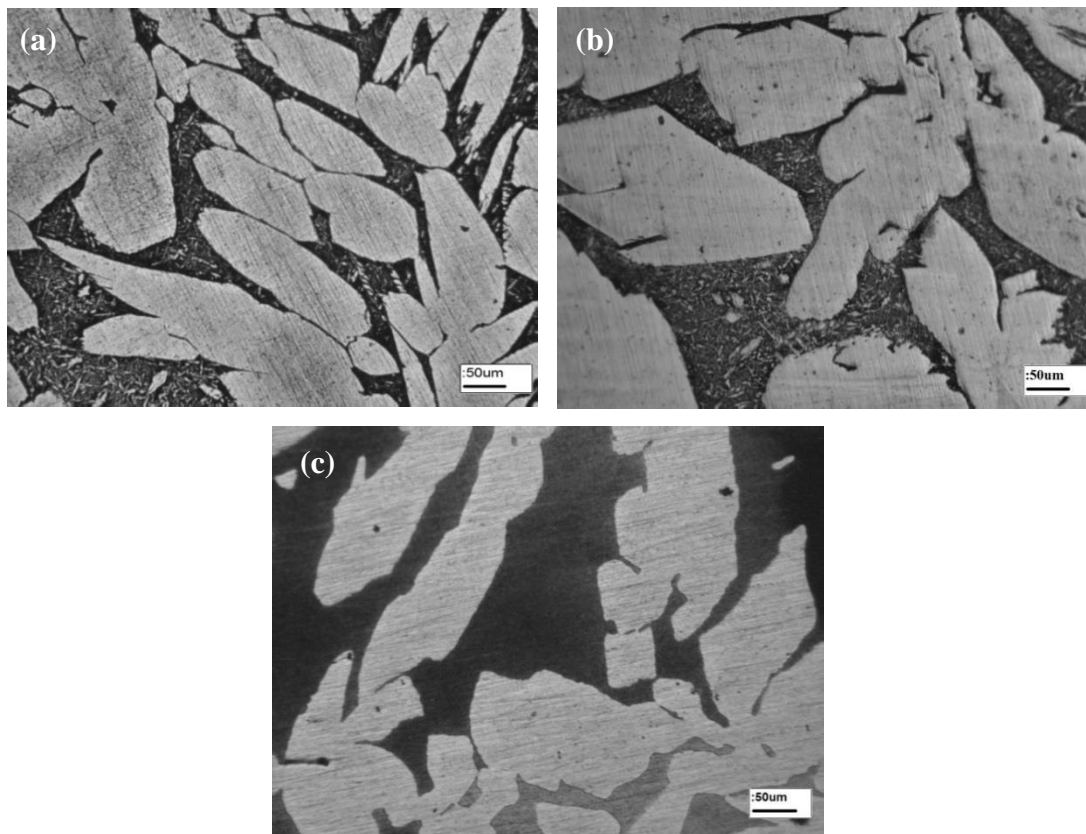
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (campo claro) e padrões de difração de elétrons característicos da fase γ_2 (a) e da fase T_3 - Cu_3Mn_2Al (b) obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozida. Os halos de difração observados são característicos de precipitados de Ag.



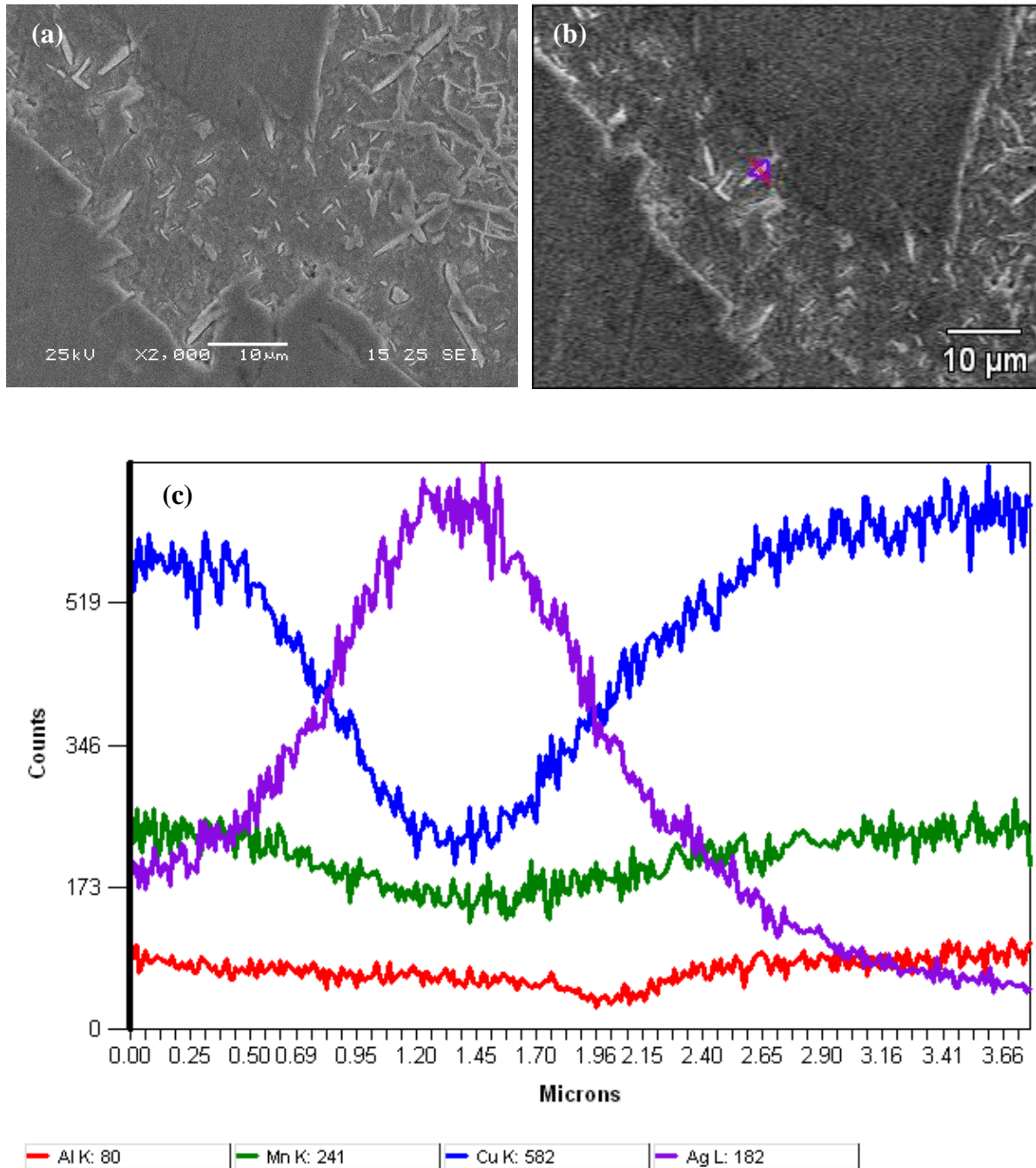
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 15. Micrografias ópticas obtidas para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado (a) e posteriormente a têmperas sucessivas a partir de 350 (b) °C e 550 °C (c).



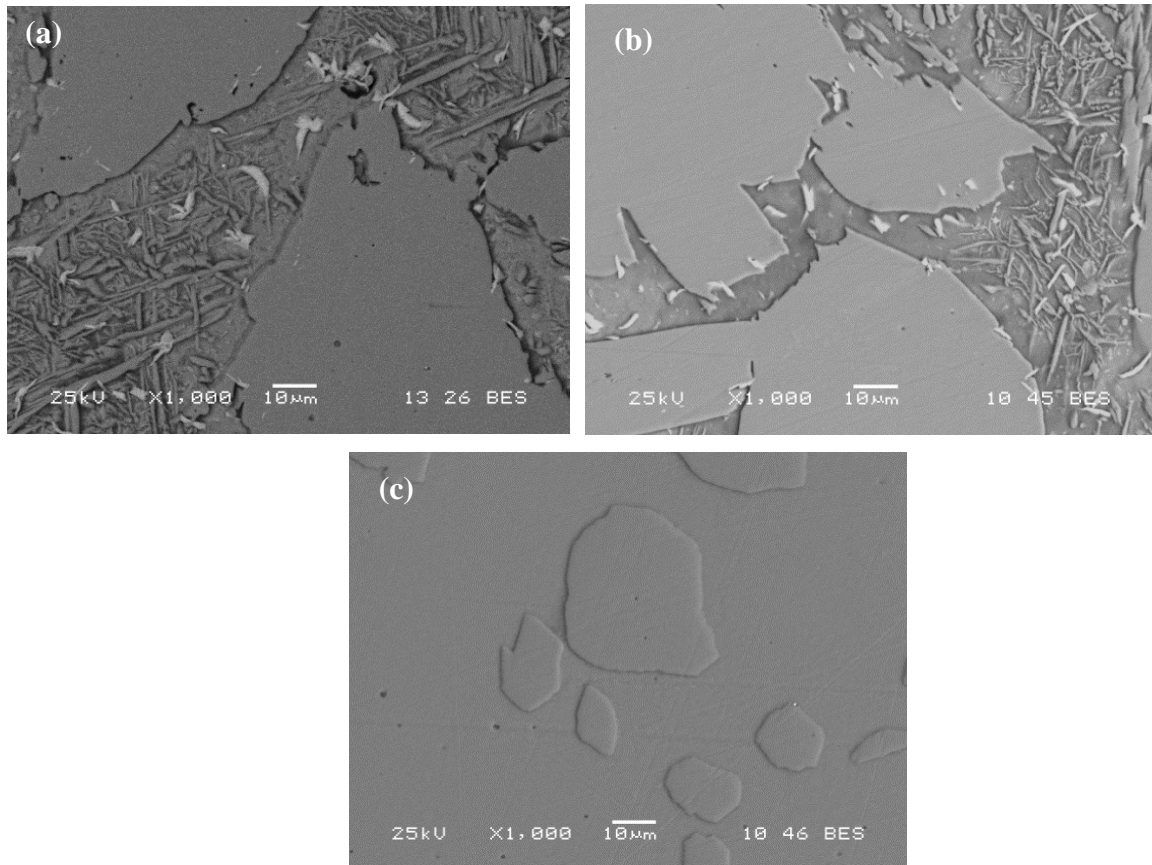
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-%Al-10%Mn-3%Ag: inicialmente recozida (a), detalhe do precipitado na liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozida e posteriormente submetida a têmpera a partir de 150 °C (b) e EDXS obtido sobre a linha indicada na Figura 16-b (c).



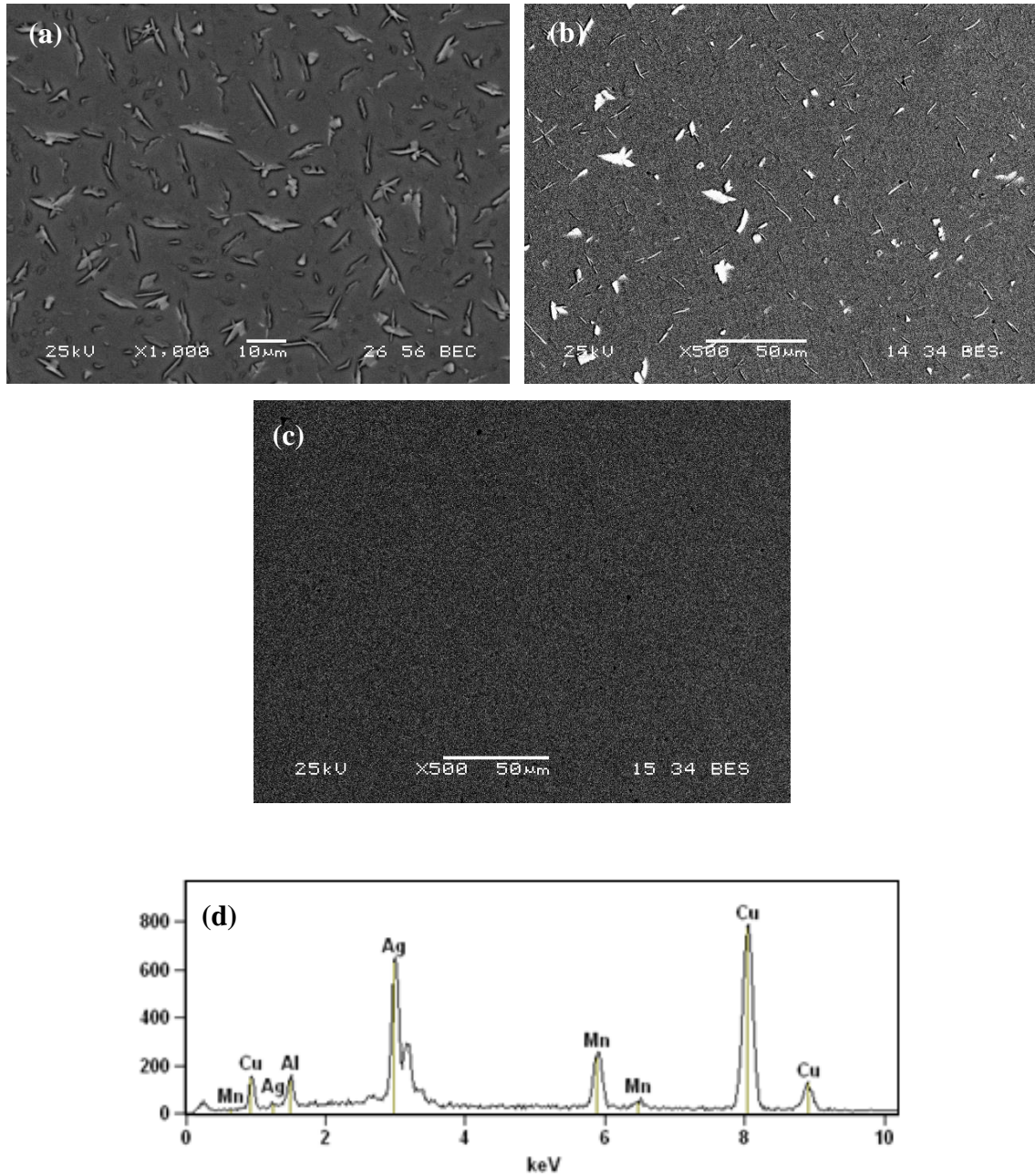
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 17. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozida (a) e depois submetida a têmpera a partir de 350° C (b) e a partir de 550 °C (c).



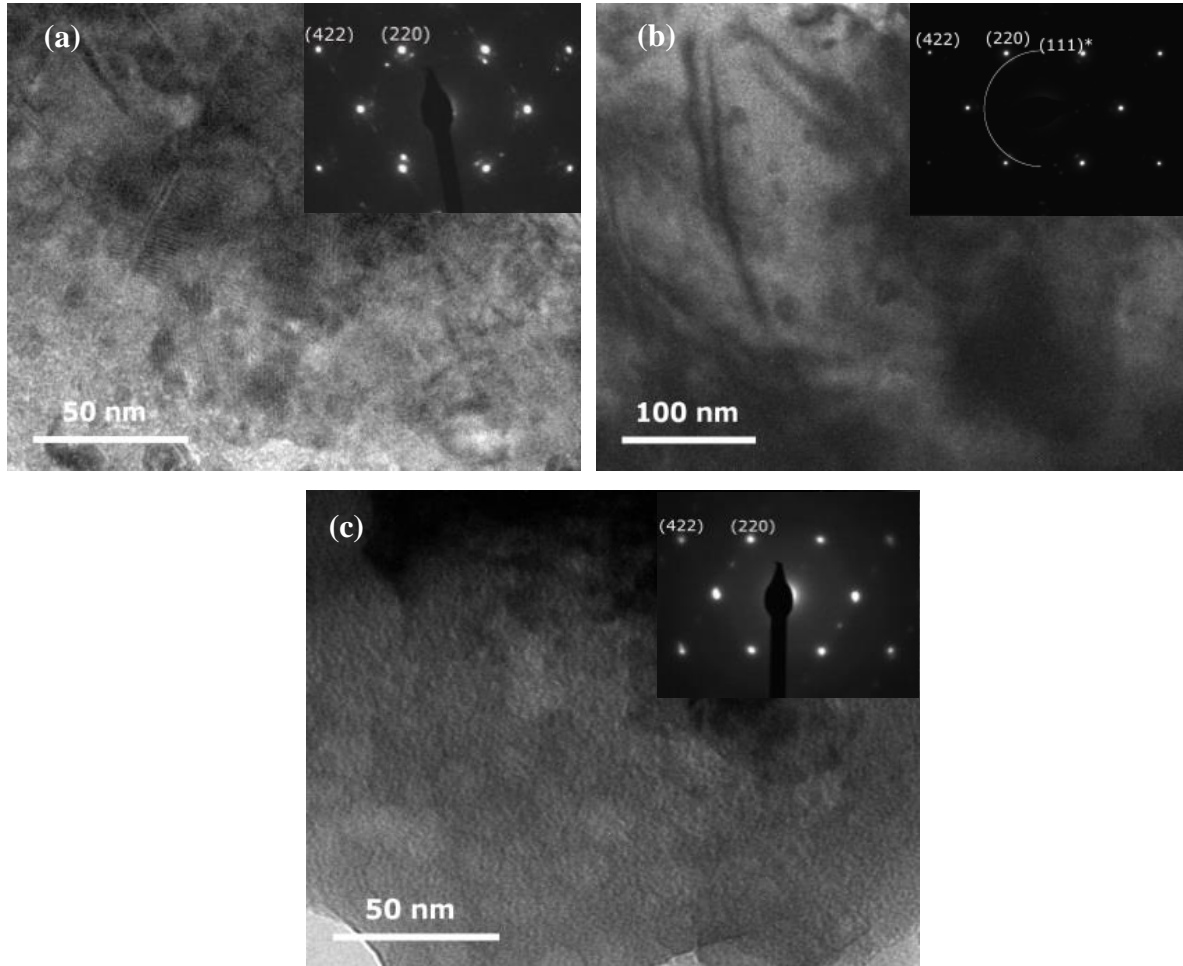
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozida (a) e depois submetida a têmpera a partir de 350  C (b) e a partir de 550  C (c). EDXS obtido a partir do precipitado branco da Figura 18-a (d).



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (campo claro) e padrões de difração de elétrons característicos da fase β_3 -Cu₂AlMn (L2₁): Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag (a), Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag (b) e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag (c). O halo de difração observado é característico de nano precipitados de Ag.



Fonte: Elaborado pela Autora.

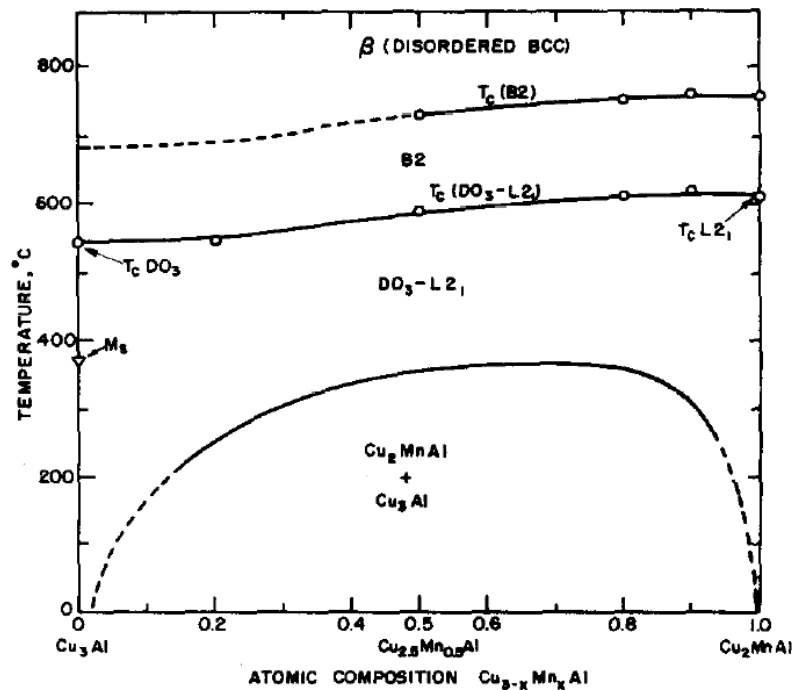
4.2. Estudo da reação de decomposição espinodal nas ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag

Em ligas de Cu-Al-Mn pode acontecer a chamada decomposição espinodal. Dados da literatura [22] mostram que esta transição de fase ocorre principalmente a partir da troca dos átomos de Cu pelos de Mn, considerando-se o intervalo de composições entre as fases Cu₃Al (Cu-12,4%Al) e a Cu₂AlMn (Cu-12,90%Al-26,28%Mn), como pode ser visto na Figura 20. Portanto, as ligas formadas estão na região hipereutética do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al [56]. Esta comparação se faz necessária porque o Cu₃Al é uma fase que aparece no sistema Cu-Al no intervalo de composições entre ~8,5 %Al e ~14%Al (em massa) e acima de

576 °C. Além disso, o Cu_3Al passa por uma reação eutetóide em torno de 12,4% Al a 576 °C [57]. Desta forma, as ligas preparadas a partir da adição do Mn e da retirada do Cu ficam cada vez mais deslocadas para a porção hipereutética, quando comparadas com a fase Cu_3Al do sistema Cu-Al.

Na literatura consultada não foram encontradas informações sobre a ocorrência da decomposição espinodal em ligas com concentrações de Al e Mn menores que aquelas indicadas na Figura 20, ou seja, na região hipoeutética do sistema Cu-Al, nem sobre o efeito da adição de Ag ou outro elemento de liga sobre a reação de decomposição espinodal.

Figura 20. Diagrama mostrando a temperatura crítica das reações de ordenamento (em temperaturas elevadas) e o campo da falha de miscibilidade produzido pela decomposição espinodal em baixas temperaturas [22].



Fonte: BOUCHARD, M. et al.(1975).

Durante o resfriamento lento de ligas do sistema Cu-Al-Mn, no intervalo de composições entre o Cu_3Al e o Cu_2AlMn , a fase com estrutura DO_3 (para baixas concentrações de Mn) ou a fase com estrutura L2_1 (para concentrações de Mn mais elevadas) se decompõe formando a estrutura L2_1 ferromagnética e a fase com estrutura DO_3 [22]. Segundo o diagrama da Figura 20, as ligas que se encontram no lado de fora da falha de miscibilidade devem apresentar, em baixas temperaturas, as fases DO_3 (no canto pobre em

Mn da Fig. 20) e $L2_1$ paramagnética (no canto rico em Mn da Fig. 20), após o resfriamento lento das amostras. Estudos mais recentes sobre a decomposição espinodal [21] confirmaram os resultados obtidos por Bouchard et al. [22] e também indicaram um deslocamento das temperaturas de transição para valores mais baixos [22], veja Figura 21.

As transições de fases detectadas em torno de 300 °C (evento térmico E_1 , na Fig. 10), durante o aquecimento de amostras inicialmente recozidas, levantaram a possibilidade da existência da reação de decomposição espinodal nas ligas estudadas. Para confirmar esta hipótese foram realizadas medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura, considerando-se que o sinal registrado durante este tipo de transformação de fase fica melhor definido [34] e que esta técnica não é sensível às reações que envolvem a fase α [58]. Portanto, além da decomposição espinodal as medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura seriam adequadas também para a determinação das temperaturas das transições de ordenamento.

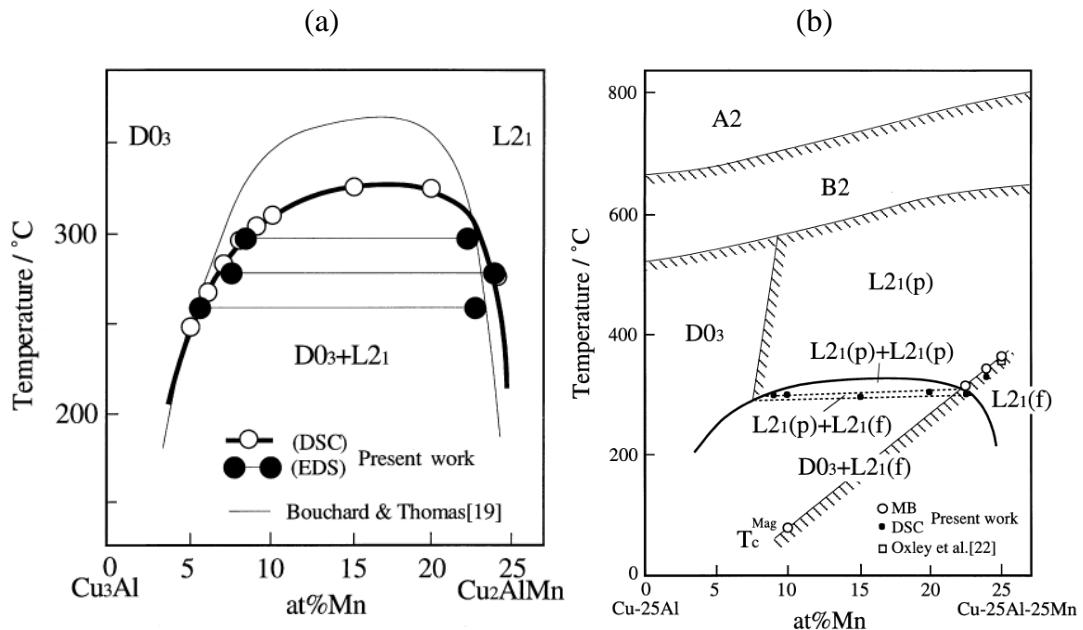
Para facilitar a comparação com os resultados da literatura, a Tabela 2 mostra as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag com as composições representadas como aquelas dos trabalhos de referência [13, 14].

Tabela 2. Composições das ligas estudadas.

% em massa	% atômica	nºmols / nºmols Al
Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag	Cu-15,01at.%Al-10,53at.%Mn-1,61at.%Ag	$Cu_{4,85}AlMn_{0,70}Ag_{0,11}$
Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag	Cu-18,84at.%Al-10,28at.%Mn-1,57at.%Ag	$Cu_{3,68}AlMn_{0,55}Ag_{0,08}$
Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	Cu-22,49at.%Al-10,01at.%Mn-1,53at.%Ag	$Cu_{2,93}AlMn_{0,45}Ag_{0,07}$

Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 21. Diagramas mostrando as temperaturas da reação de decomposição espinodal no intervalo de composições entre as fases Cu_3Al e Cu_2AlMn (a) e das transições magnéticas e de ordenamento observadas nos intervalos de composições entre as fases $\beta_1\text{-Cu}_3\text{Al}$ e $\beta_3\text{-Cu}_2\text{AlMn}$ (b) [21]. **Obs:** A referência dentro da Fig. 21-a está associada com o artigo citado em [21].



Fonte: KAINUMA, K. et al.(1998).

Nas curvas de variações da resistividade elétrica com a temperatura, mostradas neste trabalho, o parâmetro R_{norm} é a resistência normalizada em relação ao valor encontrado na temperatura mais elevada:

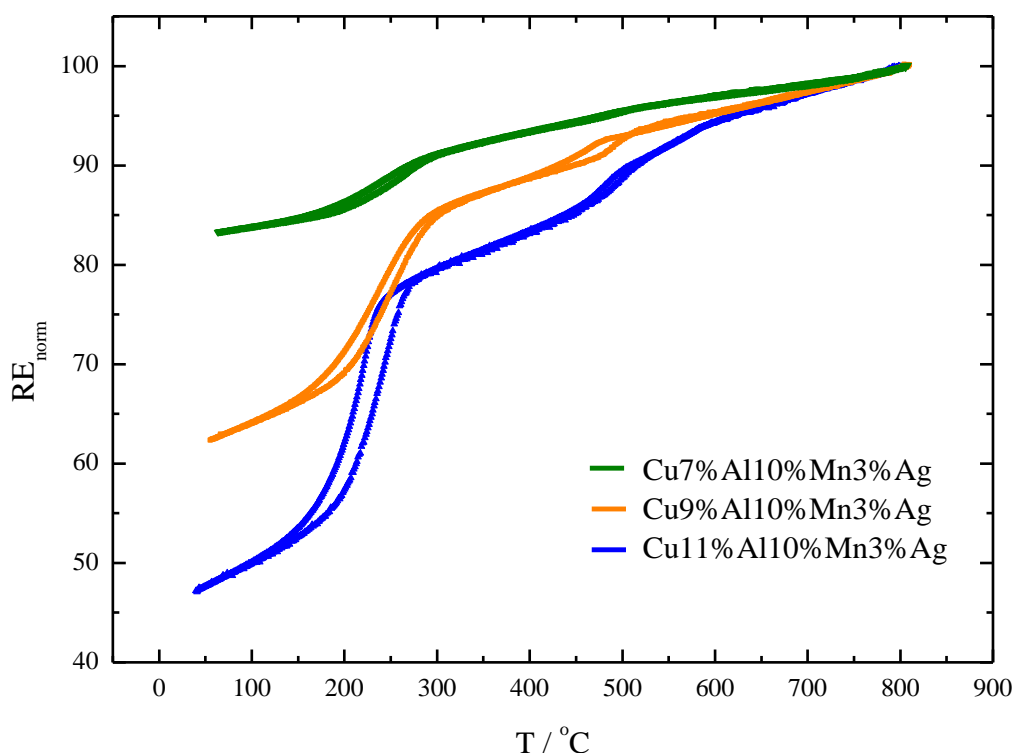
$$R_{norm} = \frac{R(T)}{R(T=800\text{ }^{\circ}\text{C})} \quad (15)$$

Inicialmente a amostra foi aquecida a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em seguida o forno foi desligado e a amostra resfriada até a temperatura ambiente. O resfriamento foi efetuado dentro do forno no qual as medidas estavam sendo realizadas e as variações da resistividade elétrica das amostras foram devidamente registradas. Os resultados foram repetidos para a confirmação da reprodutibilidade dos resultados.

A Figura 22 mostra os resultados das variações da resistividade elétrica obtidos para as ligas estudadas. Nestas curvas da Figura 22 pode-se observar que a resistividade elétrica e a temperatura apresentam uma relação aproximadamente linear, dentro do intervalo de

temperaturas estudado. Estas curvas mostram uma mudança brusca da linha de base entre 80 °C e 280 °C. Como já citado, isso indica a ocorrência da reação inversa da decomposição espinodal, que é representada por um evento térmico no mesmo intervalo de temperaturas nas curvas DSC (Fig. 10), confirmando assim, a ideia inicial da existência da decomposição espinodal em ligas de Cu-Al-Mn-Ag com baixas concentrações de Mn e Al. A Figura 22 mostra que o sinal devido à decomposição espinodal é diminuído com a diminuição da concentração de Al. Também é possível observar pequenas mudanças na linha de base observadas ao redor de 500 °C e 570 °C que correspondem às transições de ordenamento $\beta_1(\text{DO}_3)$ ou $\beta_3(\text{L2}_1) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ e $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$ [25], respectivamente. Considerando-se as condições experimentais descritas, não foram detectados outros tipos de transições de fases.

Figura 22. Curvas de variações da resistividade elétrica com a temperatura obtidas para amostras das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.



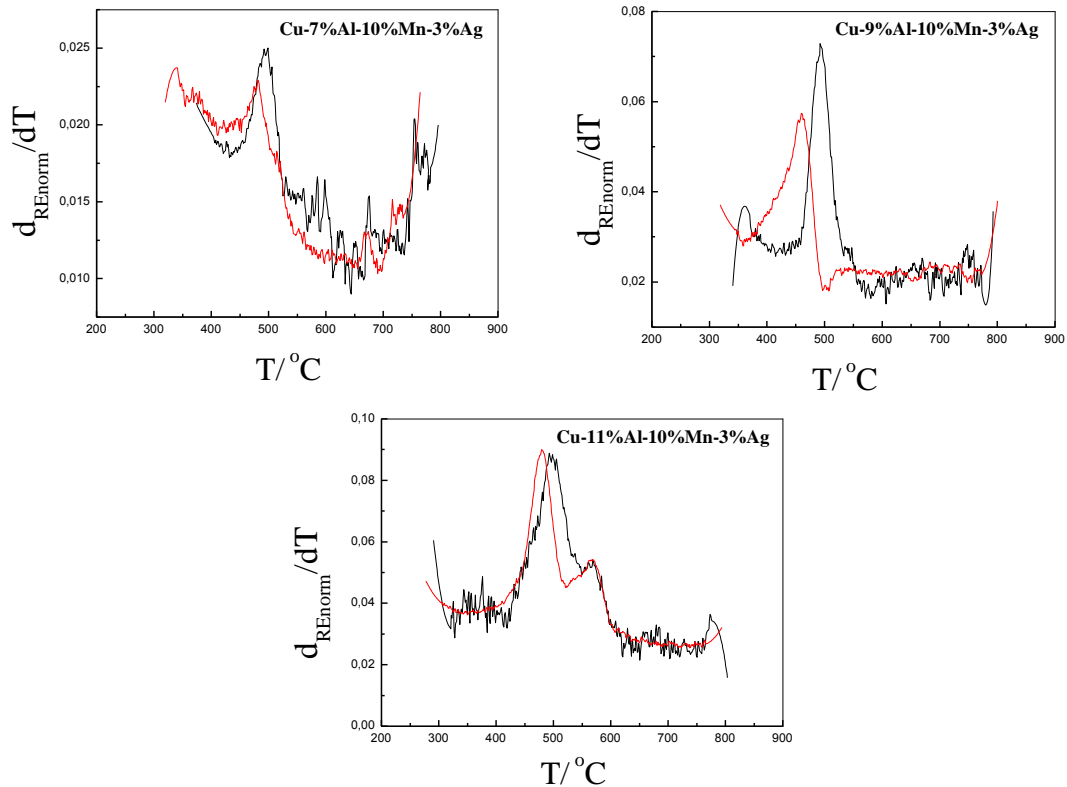
Fonte: Resultado fornecido pelo Grupo de Propiedades Mecánicas y Transformaciones de fase, do Instituto de Física de Materiales - Tandil, Argentina.

Utilizando-se as curvas de variações da resistividade elétrica com a temperatura pôde-se determinar a temperatura limite da falha de miscibilidade (T_{gap}), abaixo da qual a resistividade elétrica perde a sua linearidade. Esta temperatura foi determinada considerando-

se que a variação relativa da resistividade linear com a temperatura deve exceder 1% para que esta mudança seja devida a uma transição de fase. As temperaturas estão mostradas na Tabela 3. Os resultados encontrados são similares a aqueles encontrados na literatura [21], considerando-se que estes valores previstos estão associados às ligas com concentrações de Al e Mn elevadas (intervalo entre o Cu_3Al e o Cu_2AlMn). Os valores indicados na Tabela 3 mostram que a T_{gap} aumenta com a diminuição da concentração de Al, no intervalo de composições estudado.

As curvas de dR_{Enorm}/dT , obtidas a partir da derivada do sinal da resistividade elétrica com a temperatura, são normalmente utilizadas para se determinar as temperaturas das reações de ordenamento e desordenamento. A Figura 23 mostra as curvas de dR_{Enorm}/dT obtidas a partir das curvas da Figura 22 no intervalo de temperaturas entre 280 °C e 780 °C. Para facilitar a análise, as temperaturas das transições foram extraídas a partir da curva submetida a um processo matemático de diminuição de “ruídos”, como mostrada na cor vermelha na Figura 23.

Figura 23. Curva das variações de dR_{Enorm}/dT com a temperatura (na cor preta) e as curvas submetidas a um processo matemático de diminuição de “ruídos” (na cor vermelha).



Fonte: Resultado fornecido pelo Grupo de Propiedades Mecánicas y Transformaciones de fase, do Instituto de Física de Materiales - Tandil, Argentina.

Analisando-se a Figura 23 pode-se notar que picos de temperatura indicados são deslocados para temperaturas mais elevadas com a diminuição da concentração de Al. Portanto, pode-se afirmar que a diminuição na concentração de Al diminui o grau de ordenamento das ligas estudadas.

Tabela 3. Temperaturas críticas da reação de decomposição espinodal obtidas a partir das ligas estudadas.

Ligas	T_{gap} / °C
Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag	309,2
Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag	303,1
Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	259,6

Fonte: Elaborado pela Autora.

Para evitar erros em decorrência da decomposição da fase β , os valores das temperaturas de ordenamento foram determinados a partir das curvas de resfriamento. Os valores obtidos estão listados na Tabela 4.

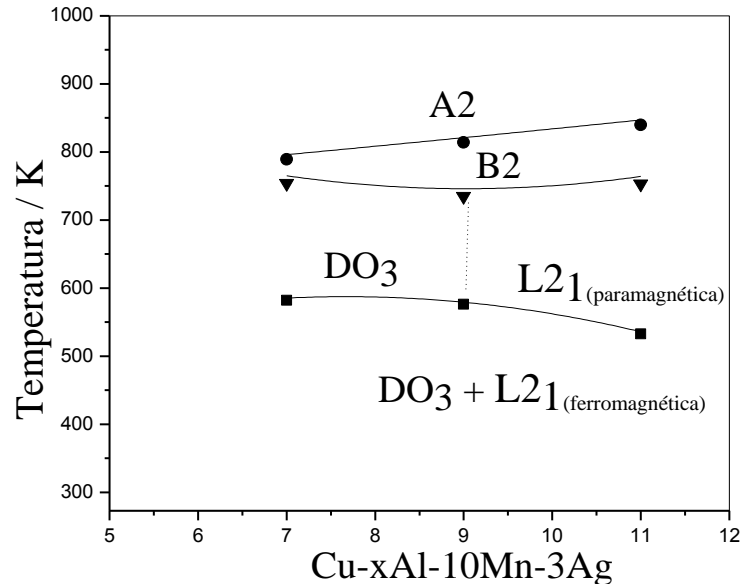
Tabela 4. Valores das temperaturas de ordenamento para todas as ligas estudadas.

	L2₁ ou (DO₃) → B2	B2 → A2
Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag	481 °C	516 °C
Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag	462 °C	541 °C
Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	480 °C	567 °C

Fonte: Elaborado pela Autora.

A Figura 24 mostra o diagrama preparado com os valores das temperaturas críticas mostradas nas Tabelas 3 e 4. No diagrama da Figura 24 pode-se observar que o perfil das curvas é similar àqueles observados nas Figuras 20 e 21, mas os resultados das temperaturas limite estão mais próximos aos encontrados por Kainuma et al. [21]. Embora esta comparação tenha sido feita durante todo o trabalho, é importante frisar que os dados apresentados nas Figuras 20 e 21 estão associados com o intervalo de composições entre o Cu₃Al e o Cu₂AlMn. Os resultados obtidos neste trabalho estão no lado oposto (hipoeutetóide) dos diagramas das Figuras 20 e 21 e ainda não foram citados na literatura consultada.

Figura 24. Diagrama mostrando as variações das temperaturas da reação de decomposição espinodal e das transições de ordenamento nas ligas estudadas. As curvas foram construídas a partir dos valores de temperaturas mostrados nas Tabelas 3 e 4.



Fonte: Diagrama fornecido pelo Grupo de Propiedades Mecánicas y Transformaciones de fase, do Instituto de Física de Materiales - Tandil, Argentina.

4.3. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente submetidas a tratamento térmico de recozimento

A influência da variação da concentração de Al nas ligas de Cu-Al-Mn-Ag (m/m) também foi estudada a partir de medidas da variação da microdureza com a temperatura de têmpera. A Figura 25 mostra os gráficos de variações da microdureza em função da temperatura de têmpera obtidos a partir de amostras das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente recozidas. As amostras foram mantidas por 120 h a 850 °C e depois resfriadas a uma razão igual a 1,0 °Cmin⁻¹. Após este tratamento térmico de recozimento, a microdureza das ligas foi medida e na sequência as amostras foram submetidas a têmperas sucessivas a cada 50 °C até 850 °C. Para cada valor de temperatura de têmpera, a microdureza da liga foi determinada a partir da média de 10 indentações. As medidas de microdureza Vickers foram realizadas no centro e nos contornos dos grãos da fase α para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag. Como se percebe na Figura 18-a, a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag não apresenta a região de grãos

da fase α . Desta forma, as medidas foram realizadas de forma aleatória em toda a superfície da amostra.

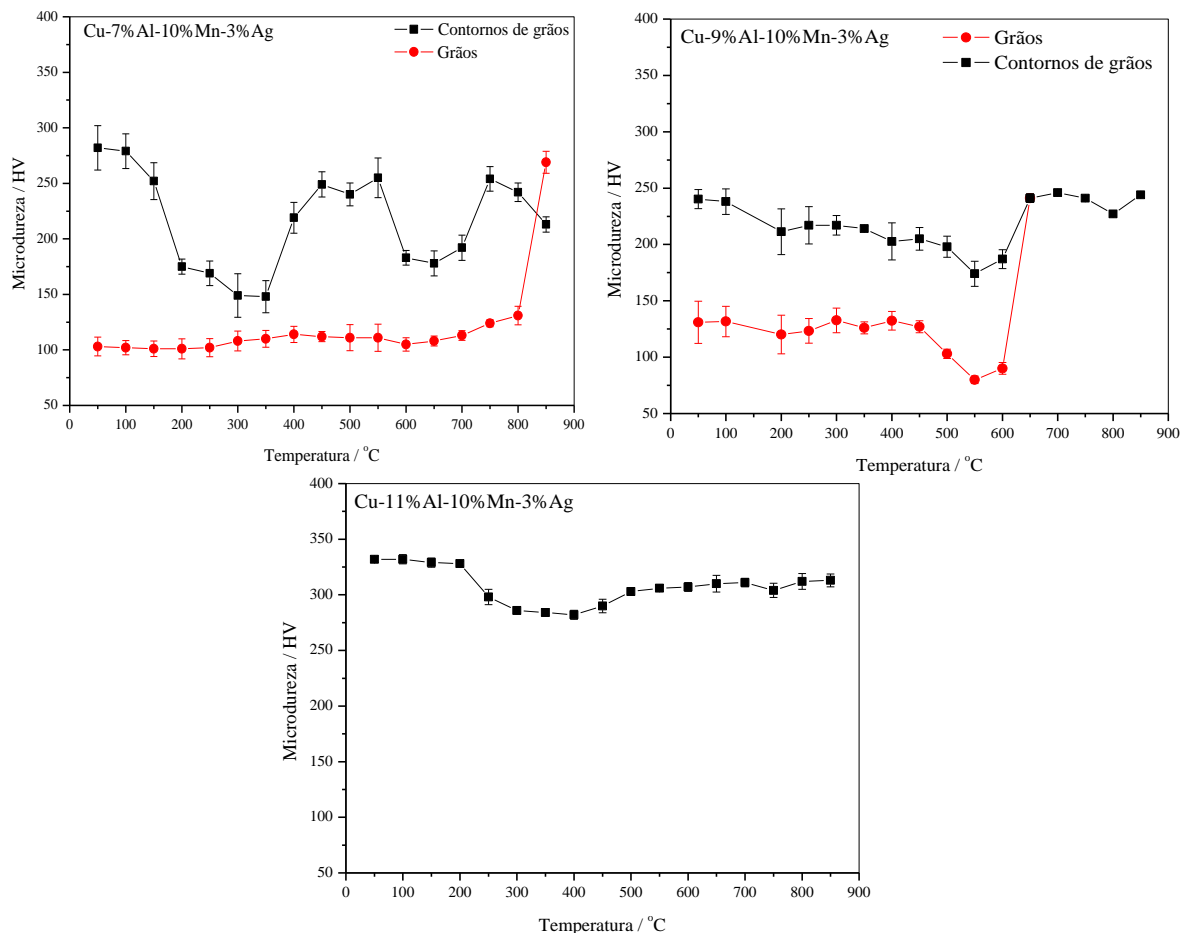
Os gráficos obtidos para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag mostram que os valores encontrados no centro dos grãos são, em média, inferiores aos dos contornos de grãos no intervalo de temperaturas analisado. Considerando-se as curvas obtidas a partir das medidas realizadas no centro dos grãos (curvas apresentadas na cor vermelha), pode-se observar que os valores da microdureza permanecem praticamente constantes (~ 100 HV), até em torno de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag. Já para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag pode-se observar que o perfil da curva obtida na região dos grãos segue o mesmo perfil da curva obtida a partir da região dos contornos de grão. Isto sugere mudanças nas rotas difusionais dos átomos de Ag e Mn, em função do aumento na concentração de Al. Os grãos destas ligas são ricos em Cu e apresentam pequenas frações dos demais elementos de liga em sua composição. Estes grãos são chamados de fase α . Considerando-se que o valor da microdureza do Cu é aproximadamente 65 HV e que os átomos Mn e Al não provocam endurecimento por precipitação, o aumento nos valores de microdureza da fase α , quando comparado com o cobre puro (elemento majoritário), deve estar associado com a presença dos elementos de liga (Al e Mn) nesta fase e uma pequena fração de Ag. Este último produz preferencialmente precipitados nos contornos de grão da fase α , durante o resfriamento lento das amostras. Isso foi confirmado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas nas Figuras 16-18, que revelam precipitados de Ag no início das medidas e contornos de grãos livres destes em torno $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, os átomos de prata proveniente destes precipitados são dissolvidos até em torno de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com o aumento da temperatura de têmpera estes átomos de Ag são homogeneizados por toda a matriz metálica. Para temperaturas acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, os valores de microdureza da liga aumentam devido à dissolução dos grãos da fase α rica em cobre e à formação de frações relativas mais elevadas da fase β .

Nas curvas obtidas na região do contorno de grão pode-se verificar um comportamento similar nas variações dos valores de microdureza das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag. Considerando-se os gráficos obtidos para estas ligas é possível observar inicialmente uma diminuição dos valores de microdureza a partir de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, que deve estar relacionada à dissolução parcial da fase $\beta_3(\text{L}2_1)_f$ na fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ [25]. Em seguida, nota-se um aumento da microdureza que deve estar relacionado à dissolução dos nano precipitados ricos em Ag. A partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ os valores de microdureza diminuem novamente, e esta variação deve estar associada à transição $\alpha + \beta_{\text{Mn}} + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B}2) + \text{T}_3 + \alpha$ [25]. O

posterior aumento na microdureza das ligas a partir de 600 °C deve estar associado à transição $\beta_2(B2) \rightarrow \beta(A2)$. Já para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag é possível observar um comportamento diferente na variação da microdureza, quando comparado com as demais ligas. Nesta liga, os valores de dureza decrescem até em torno de 300 °C e em seguida aumentam até 850 °C. A diminuição da microdureza deve estar associada à dissolução da fase $\beta_1(DO_3)$ na fase $\beta_3(L2_1)_p$. O posterior aumento da microdureza deve estar relacionado às transições $\alpha + \gamma_2 + T_3 \rightarrow \beta_2(B2) + \gamma_2 + \alpha$ e $\beta_2(B2) \rightarrow \beta(A2)$ [25].

A coincidência no comportamento das medidas de microdureza realizadas nos contornos de grão, com as curvas DSC obtidas para as amostras inicialmente submetidas a recozimento indica que as modificações mais relevantes durante as transições de fase dessas ligas ocorrem preferencialmente nos contornos de grão, confirmando que estas transformações de fases são heterogêneas.

Figura 25. Gráficos de variação da microdureza, com a temperatura de têmpera, obtidos para amostras inicialmente submetidas a recozimento.

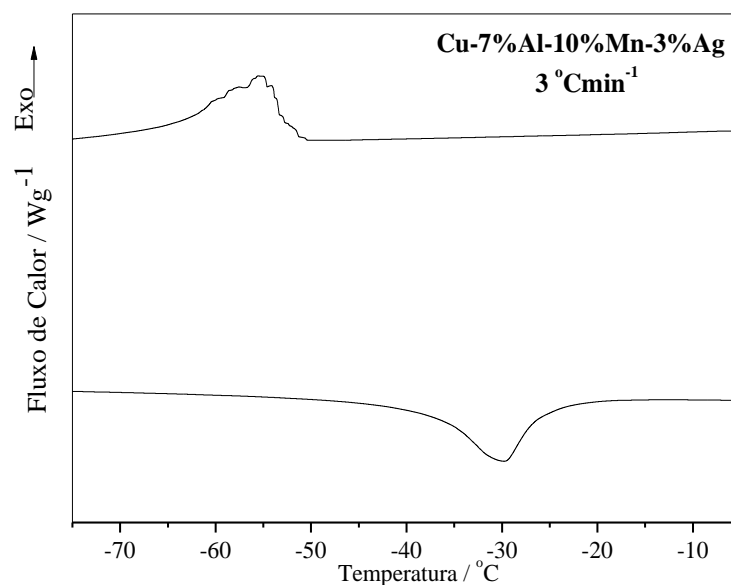


Fonte: Elaborado pela Autora.

4.4. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas à têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C

A Figura 26 mostra a curva DSC obtida para uma amostra da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C. Neste ensaio as medidas foram realizadas em temperaturas abaixo de 0 °C com a utilização de um sistema de refrigeração do tipo RCS da TA Instruments que opera até -90 °C. Este experimento foi conduzido para se determinar as temperaturas de ocorrência da transformação martensítica. As temperaturas determinadas indicam um M_s (temperatura inicial da transformação martensítica) e M_f (temperatura final da transformação martensítica) iguais a -50 °C e -69 °C, respectivamente. As temperaturas A_s (temperatura inicial da transformação martensítica reversa) e A_f (temperatura final da transformação martensítica reversa) foram -43 °C e -24 °C, respectivamente. Isso indica que, com o tratamento térmico realizado (têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C), a fase martensítica não pode ser produzida. O mesmo procedimento foi realizado para as demais ligas, entretanto, não foi possível observar nenhum evento térmico no intervalo de temperatura estudado, indicando que a transformação martensítica deve acontecer em um intervalo de temperaturas menor que o atingido pelo equipamento.

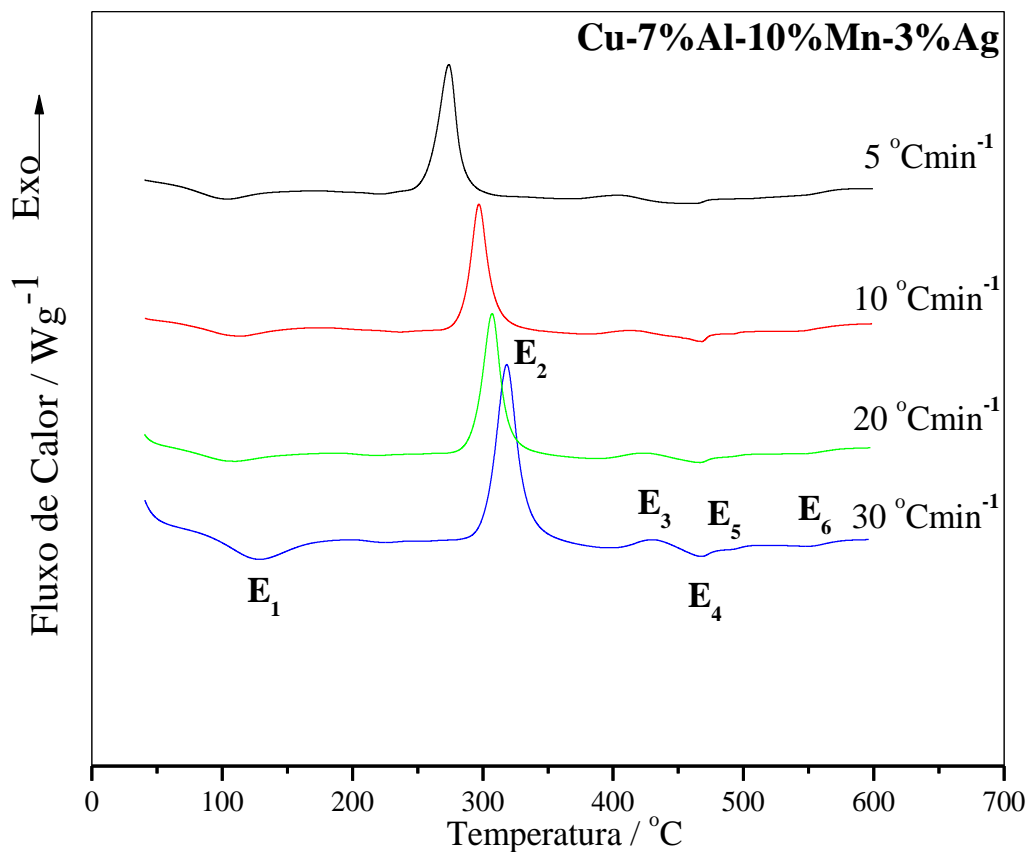
Figura 26. Curvas DSC obtidas com razão de aquecimento igual a 3 °Cmin⁻¹ para uma amostra da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C.

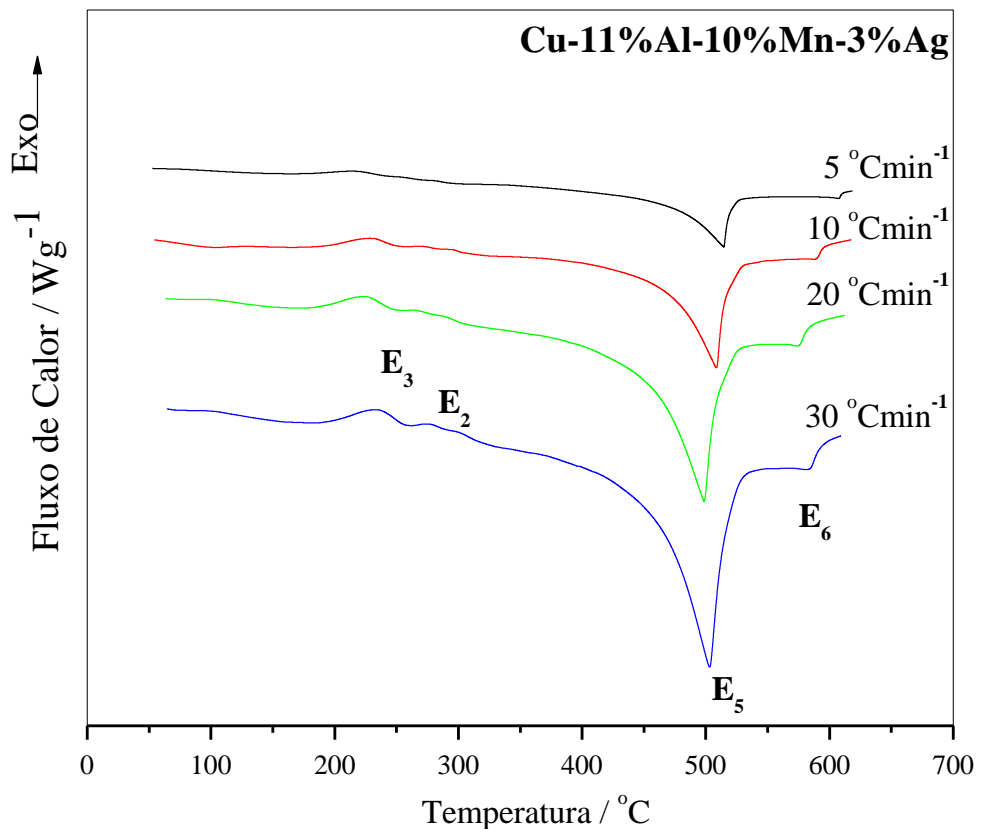
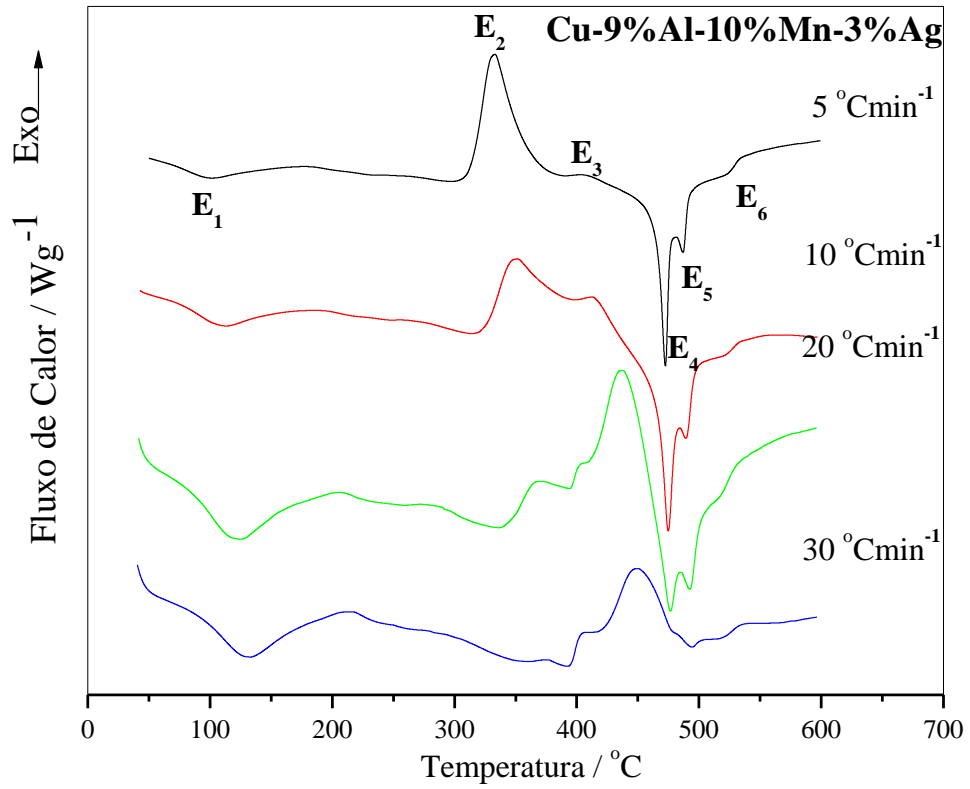


Fonte: Elaborado pela Autora.

A Figura 27 mostra as curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °Cmin⁻¹) para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C. A identifica o das transforma es correspondentes aos eventos térmicos observados foi feita analisando-se os difratogramas de raios X (Figs. 28-30), as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figs. 31 e 32), microscopia  ptica (Fig. 33), microscopia eletrônica de varredura (Figs. 34 e 35) e consultando dados da literatura [21, 25, 57]. Analisando os difratogramas de raios X (Figs. 28-30) e as micrografias das Figuras 31 e 32 obtidas para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C   possível notar que as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag apresentam as fases α , T_3 , $\beta_3(L2_1)$ e $\beta_1(DO_3)$ e a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag apresenta as fases α , $\beta_3(L2_1)$ e $\beta_1(DO_3)$.

Figura 27. Curvas DSC obtidas para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C.





Fonte: Elaborado pela Autora.

Analisando-se as curvas DSC da Figura 27 foi possível notar a presença de seis eventos térmicos para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e de quatro eventos térmicos para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.

O evento endotérmico E_1 , em torno de 100 °C, observado para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag deve corresponder à decomposição das fases $\beta_3(L2_1)$ e $\beta_1(DO_3)$, formando as fases α , $T_3\text{-Cu}_3\text{Al}_2\text{Mn}$ e β_{Mn} [37].

O evento exotérmico E_2 corresponde à precipitação da fase bainítica (α), como pode ser evidenciado através dos difratogramas de raios X (Figs. 28-30) e das micrografias mostradas nas Figuras 33-35. Nas curvas DSC obtidas para a liga contendo 11%Al pode-se observar uma diminuição acentuada na intensidade do evento E_2 . Além disso, o pico também foi deslocado para temperaturas menores quando a concentração de Al passa de 9 para 11%, indicando uma mudança na reação de precipitação. O aumento da concentração de Al deve promover a solubilização de Ag e de Cu, diminuindo a fração de cobre disponível para precipitação. Para baixas concentrações de Al, a influência da presença de Ag deve ser considerável, enquanto o aumento na concentração de Al para 11% faz com que essa influência seja reduzida.

O evento exotérmico E_3 é devido a precipitação da fase rica em Ag, como mostrado nos difratogramas de raios X das Figuras 28-30. No caso da liga contendo 11%Al a precipitação da fase rica em Ag ocorre antes da precipitação bainítica [41]. Esses processos devem estar relacionados com a variação da solubilidade da prata na matriz. Quando a concentração de Al é baixa, a fração de Ag solubilizada na matriz deve ser proporcionalmente maior do que para uma concentração menor de Al, considerando-se que a presença do alumínio deve aumentar a solubilidade da prata e diminuir a fração relativa de átomos de Cu disponíveis para a formação da fase bainítica. Em concentrações mais elevadas de Al a fração de átomos de Ag que substituirão os átomos de Cu deve ser menor, pois uma parte considerável deles deverá se dissolver no Al, aumentando assim a possibilidade da formação de uma solução saturada em Ag e não em Cu. Desta forma, deve ocorrer primeiro a precipitação da fase rica em prata.

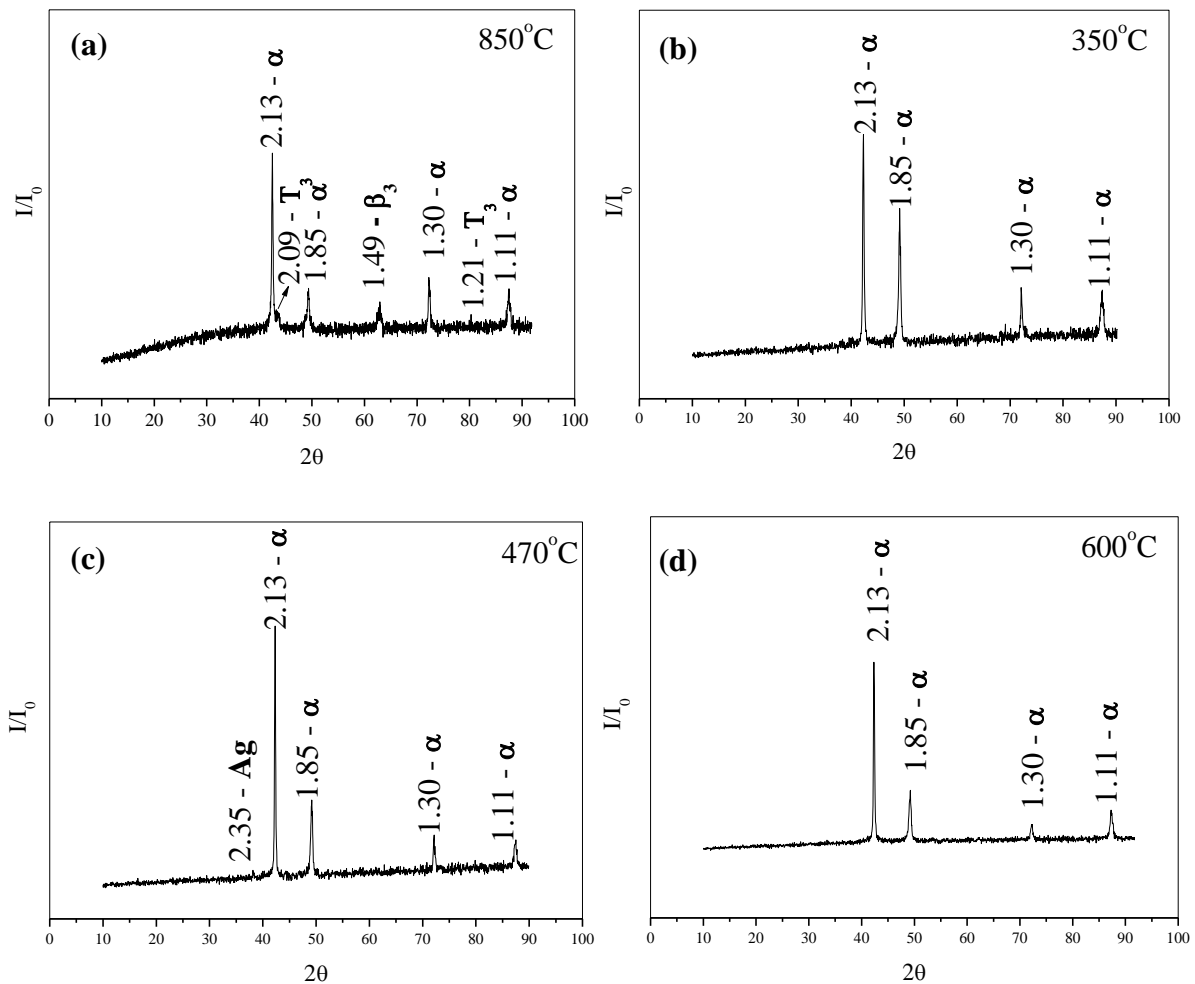
O evento E_4 , em torno de 480 °C, deve estar associado à dissolução da fase rica em Ag. O evento E_5 , em torno de 500 °C, deve corresponder à formação da fase $\beta_2(B2)$ e o evento E_6 deve estar relacionado à transição $\beta_2(B2) \rightarrow \beta(A2)$ [21, 25].

Comparando-se as curvas DSC obtidas para as diferentes composições, nota-se que a variação da concentração de Al interfere no comportamento térmico das ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag. É possível notar que as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-

3%Ag apresentam um evento térmico em torno de 100 °C, que corresponde à decomposição parcial das fases $\beta_3(L2_1)$ e $\beta_1(DO_3)$, o que não ocorre para a liga com 11% de Al.

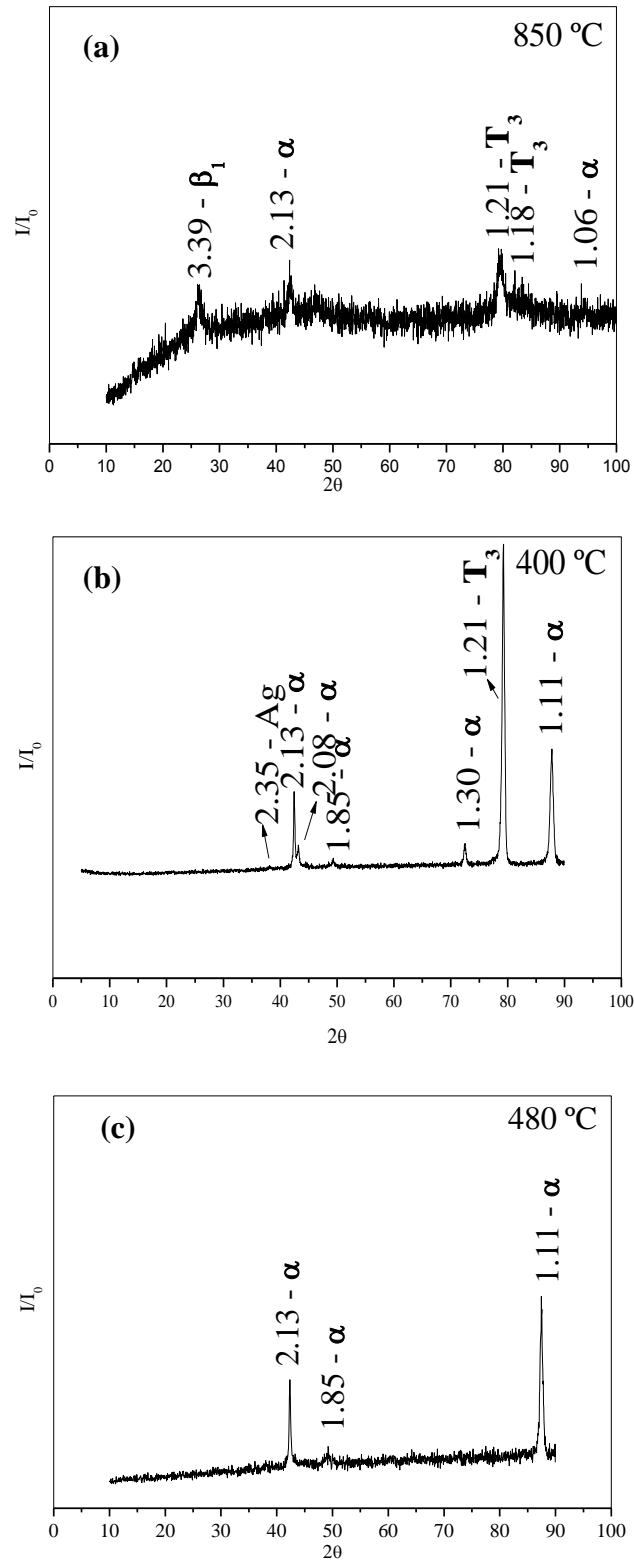
Os resultados obtidos indicam também que deve ocorrer um aumento na solubilidade da prata com o aumento na concentração de Al, considerando-se que a presença dos precipitados ricos em Ag é mais facilmente detectada nas ligas contendo 7 e 9%Al. Além disso, a presença da prata deve perturbar a precipitação da fase bainítica.

Figura 28. Difratogramas de raios X obtidos a partir de amostra da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a tempera a partir de 850 °C (a) e posteriormente submetida a tempera a partir de 350 °C (b), 470 °C (c) e 600 °C (d).



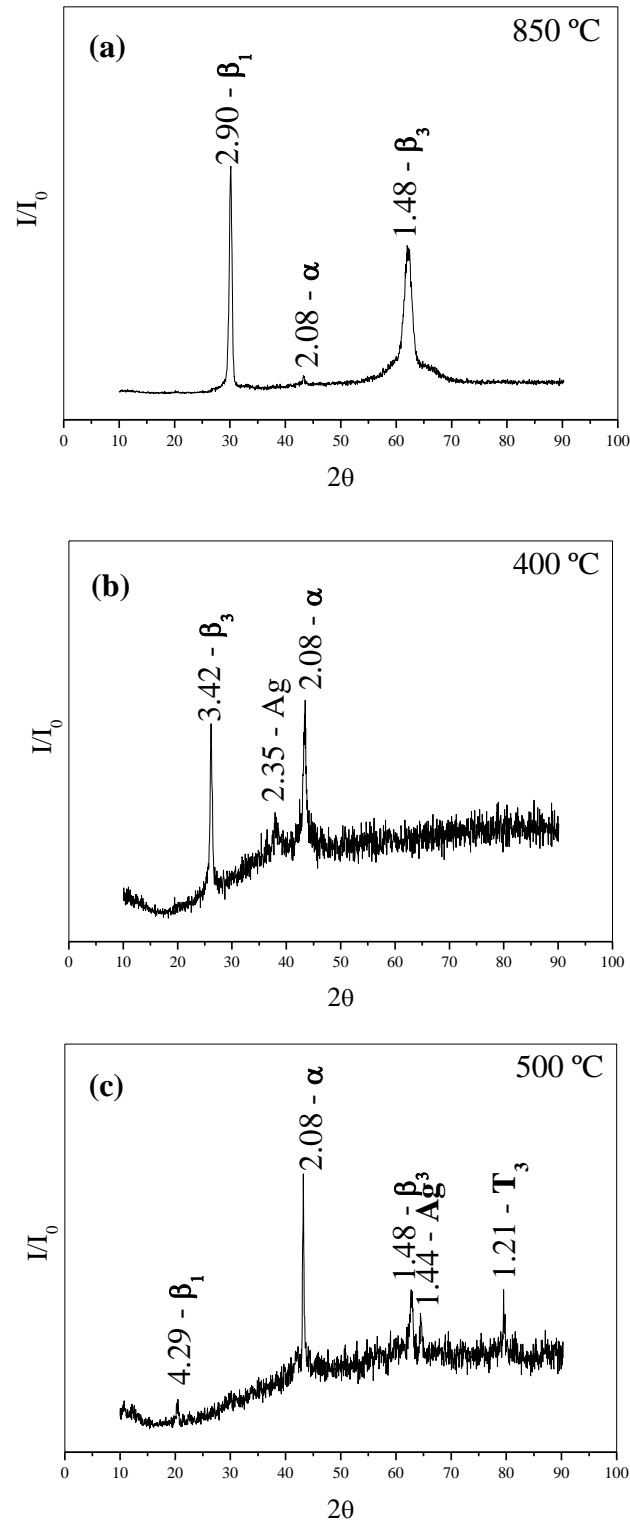
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 29. Difratomogramas de raios X obtidos a partir de amostras da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C (a) e depois submetidas a têmperas sucessivas a partir de 400  C (b) e 480  C (c).



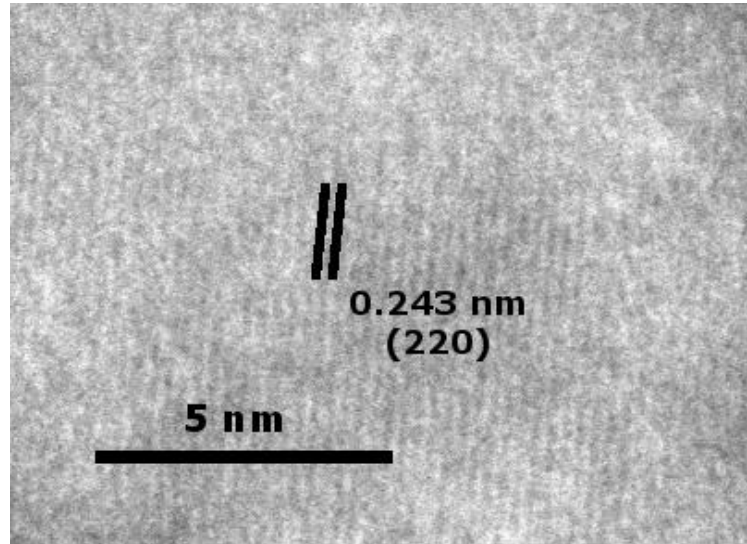
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 30. Difratogramas de raios X obtidos a partir de amostras da liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C (a) e depois submetidas a têmperas sucessivas a partir de 400  C (b) e 500  C (c).



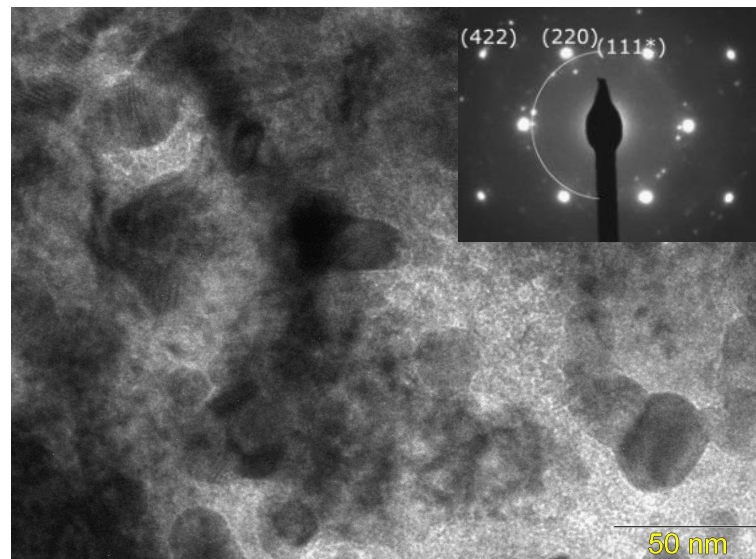
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 31. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) obtida para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C, mostrando uma distância interplanar de 0,243 nm que corresponde ao plano (220) da fase $T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$.



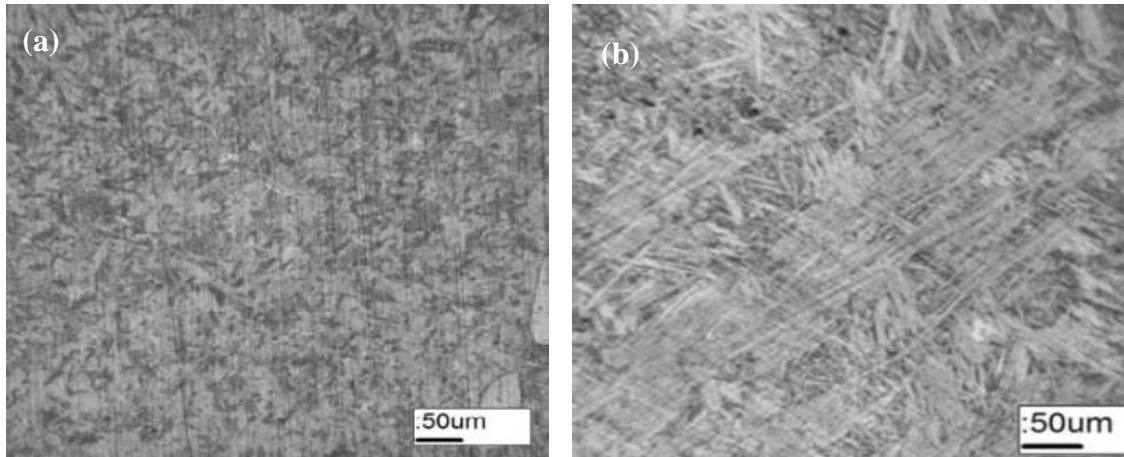
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (campo claro) e padrão de difração de elétrons característico da fase $\beta_3\text{-Cu}_2\text{AlMn}$ ($L2_1$) para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C. O halo de difração observado é característico de nano precipitados de Ag.



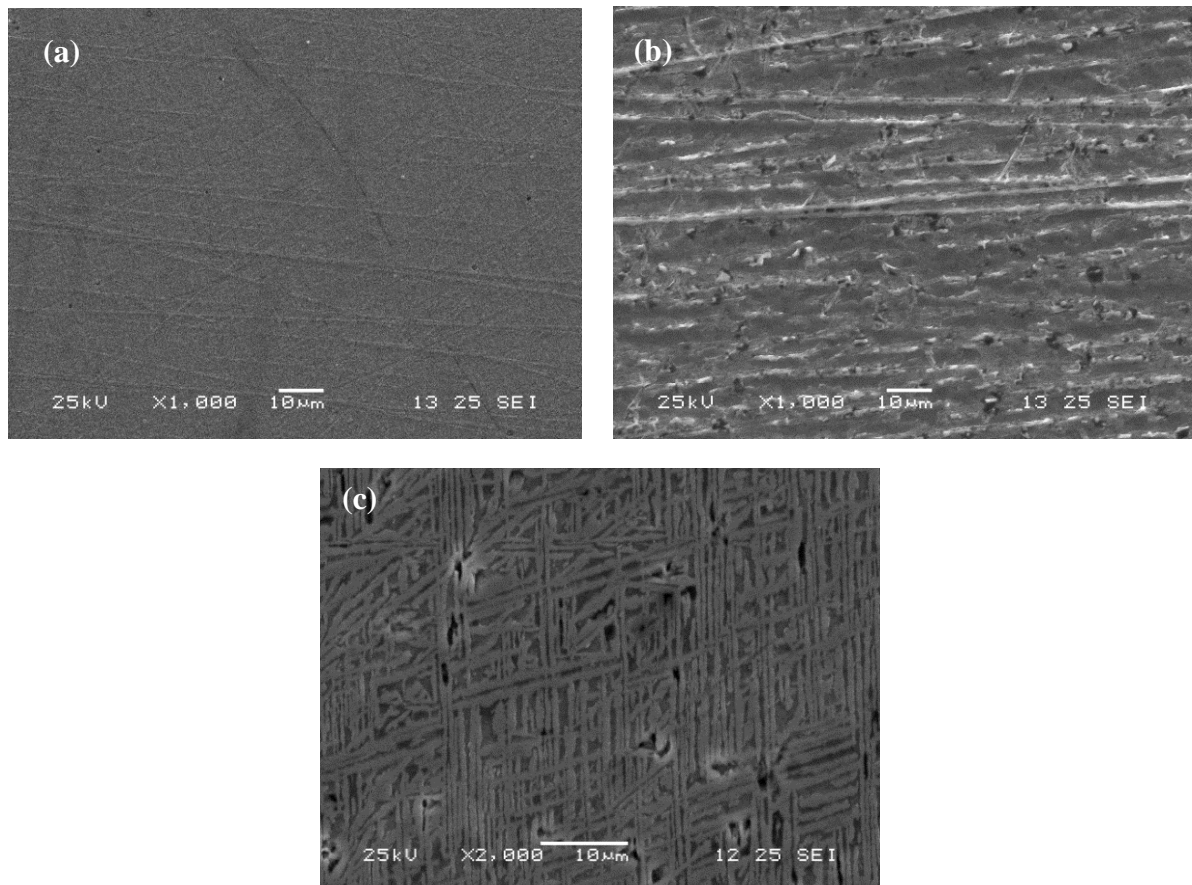
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 33. Micrografias ópticas obtidas para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C (a) e posteriormente submetida a têmpera a partir de 250 °C (b).



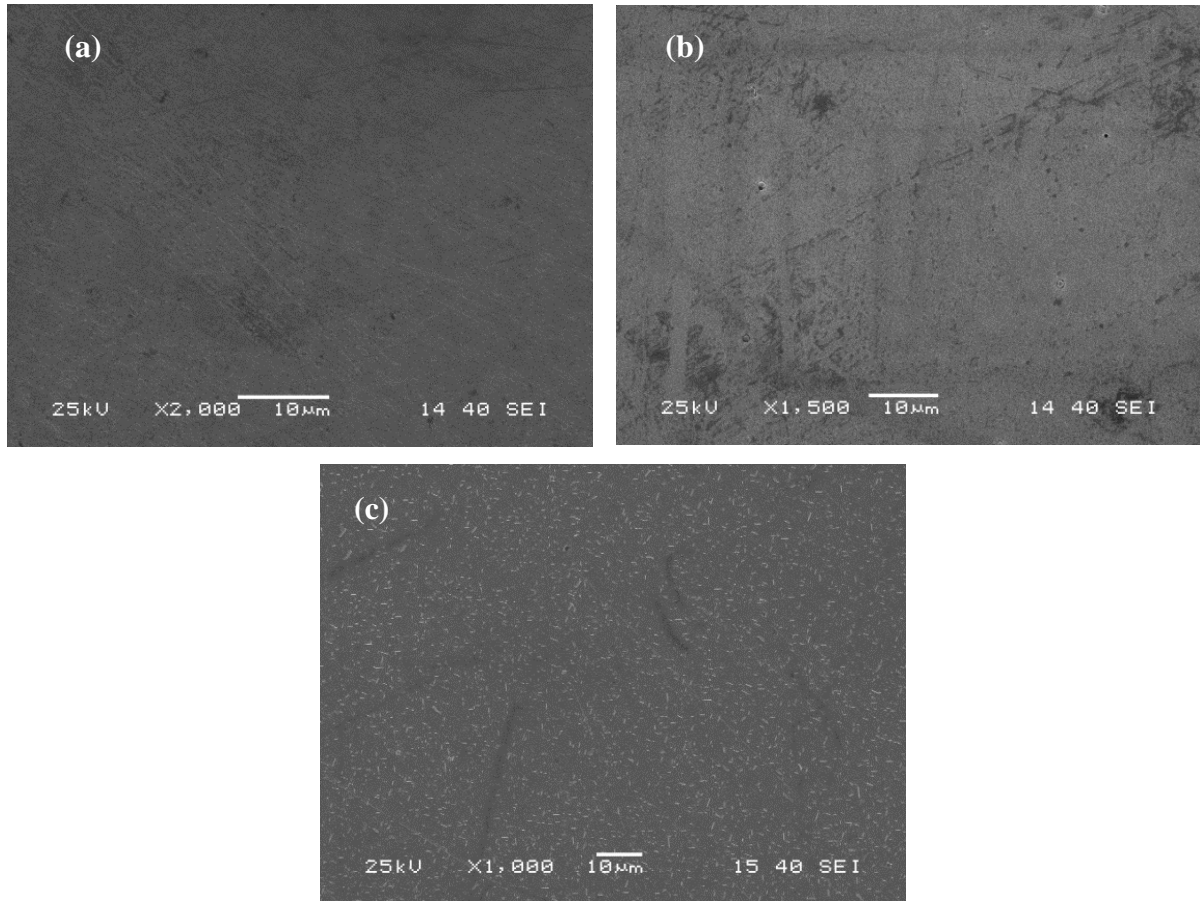
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 34. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a têmpera (a) e depois submetida a têmperas sucessivas a partir de 250 °C (b) e a partir de 450 °C (c).



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 35. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetida a têmpera (a) e depois submetida a têmperas sucessivas a partir de 300 °C (b) e a partir de 500 °C (c).



Fonte: Elaborado pela Autora.

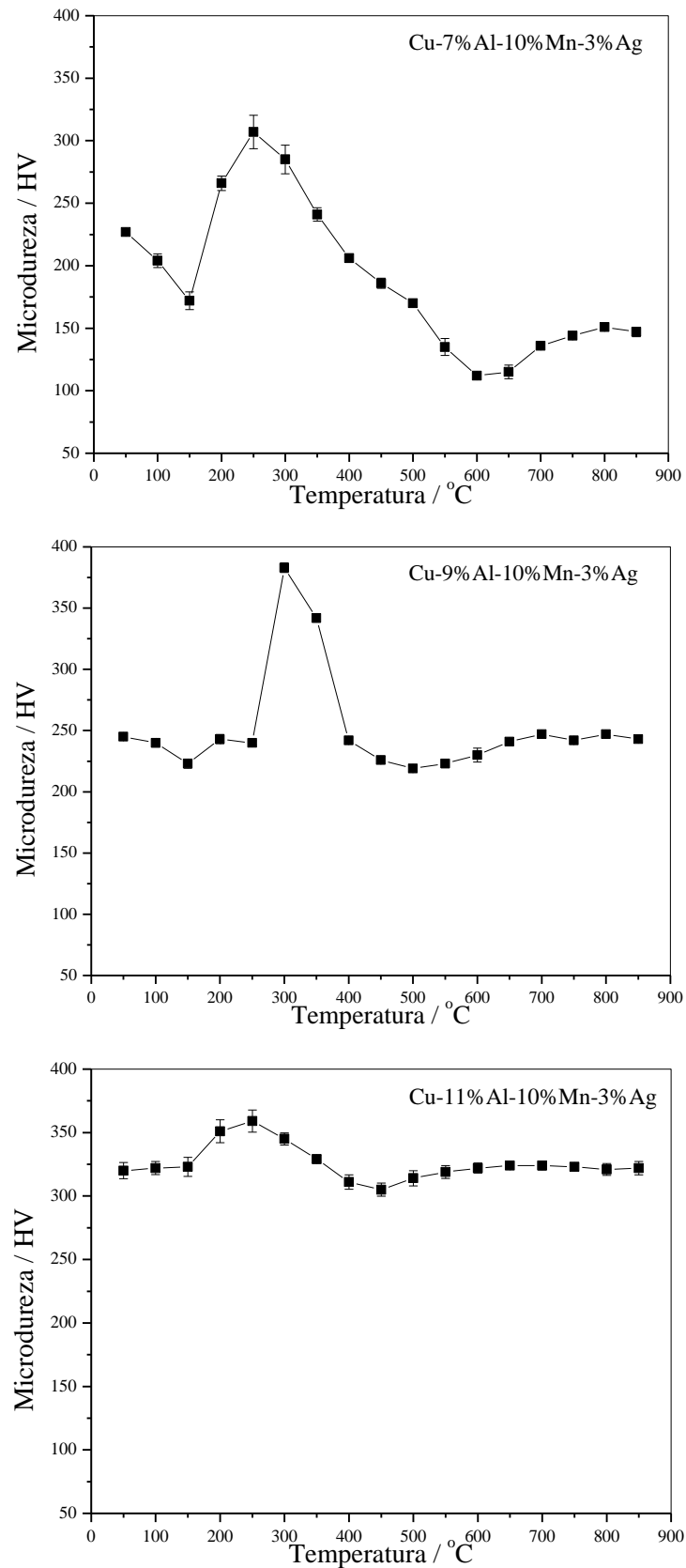
4.5. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C

A influência da variação da concentração de Al nas ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C também foi estudada a partir de medidas da variação da microdureza com a temperatura de têmpera. A Figura 36 mostra as curvas obtidas para amostras das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.

As curvas para as ligas contendo 7 e 9%Al apresentam o mesmo perfil, confirmando que a sequência das transições de fase é a mesma nestas ligas. Nas curvas obtidas para estas ligas é possível observar um decréscimo nos valores de microdureza, na faixa de temperaturas entre 100 e 150 °C, que está associado à decomposição das fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L}_{21})$ formando as fases α , $\text{T}_3\text{-Cu}_3\text{Al}_2\text{Mn}$ e β_{Mn} . Em torno de 250 °C nota-se um aumento brusco nos valores de microdureza, que deve estar relacionado com a precipitação da fase bainítica (α) e da fase rica em Ag, que aumentam a dureza da liga [7, 41]. Em seguida, observa-se uma diminuição da microdureza que deve estar associada à dissolução das fases precipitadas e a reação de formação da fase $\beta_2(\text{B}_2)$, seguida de seu desordenamento formando a fase $\beta(\text{A}_2)$. A partir de aproximadamente 500 °C os valores de microdureza voltam a aumentar, provavelmente devido ao ordenamento da fase $\beta(\text{A}_2)$, formando as fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L}_{21})$ quando as ligas são novamente submetidas a têmpera em água a 0 °C. O gráfico relacionado à liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag apresenta um valor máximo de dureza em torno de 330 HV (fase α bainítica), enquanto que o valor obtido para a liga com Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag está em torno de 380 HV. Para a liga com Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag o valor máximo da microdureza está em torno de 360 HV. Isso sugere que existem diferenças microestruturais e nos mecanismos de formação da fase α bainítica produzida nas ligas com diferentes concentrações de Al.

Ainda analisando-se as curvas da Figura 36 é possível notar que o valor de dureza inicial das ligas diminui com a diminuição da concentração de Al. Isto deve estar associado a um maior grau de ordenamento nas ligas contendo maior teor de Al, como já foi observado nos resultados obtidos por medidas de resistividade elétrica. Isto está associado ao fato de que quanto menos alumínio, mais cobre possui a liga, e assim maior a quantidade de fase α . Também se observou que a liga com maior concentração de Al (11%Al), possui uma variação menor nos valores de microdureza no intervalo de temperaturas entre 200 e 300 °C que as demais ligas, e isto deve estar relacionado à precipitação de uma menor fração de fase bainítica nesta liga.

Figura 36. Gráficos de variação da microdureza, com a temperatura de têmpera, obtidos para amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

4.6. Identificação e caracterização das fases das ligas submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento e estudo cinético isotérmico do processo predominante

Analisando-se as curvas isocrônicas da Figura 36 nota-se que o intervalo de temperaturas de 200 a 450 °C corresponde ao qual a maioria das transições de fase ocorre e que a precipitação bainítica é a principal responsável pelo aumento de dureza nestas ligas [7, 41]. Portanto, a microdureza das ligas pode ser monitorada durante o processo de envelhecimento em temperaturas constantes e o resultado pode ser utilizado para a determinação da energia de ativação para reação de precipitação bainítica das ligas estudadas.

Para a realização do estudo da cinética isotérmica do processo associado ao envelhecimento das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag foram selecionadas quatro temperaturas de envelhecimento em torno do máximo observado nas curvas isocrônicas obtidas para as ligas inicialmente submetidas a têmpera (Fig. 36). As temperaturas escolhidas estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Temperaturas selecionadas para realização do estudo isotérmico.

Ligas	Temperaturas de envelhecimento / °C			
Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag	250	300	350	400
Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag	200	300	350	450
Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	200	250	350	400

Fonte: Elaborado pela Autora.

Nas curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento (Figs. 37-39) pode-se observar que os valores de dureza são praticamente constantes no início do processo, intervalo denominado de período de incubação, e em seguida aumentam até atingir um máximo. Com o aumento da temperatura de envelhecimento o período de incubação diminui e a estabilização da microdureza é mais rapidamente atingida, sugerindo que o processo estudado é termicamente ativado e controlado por difusão.

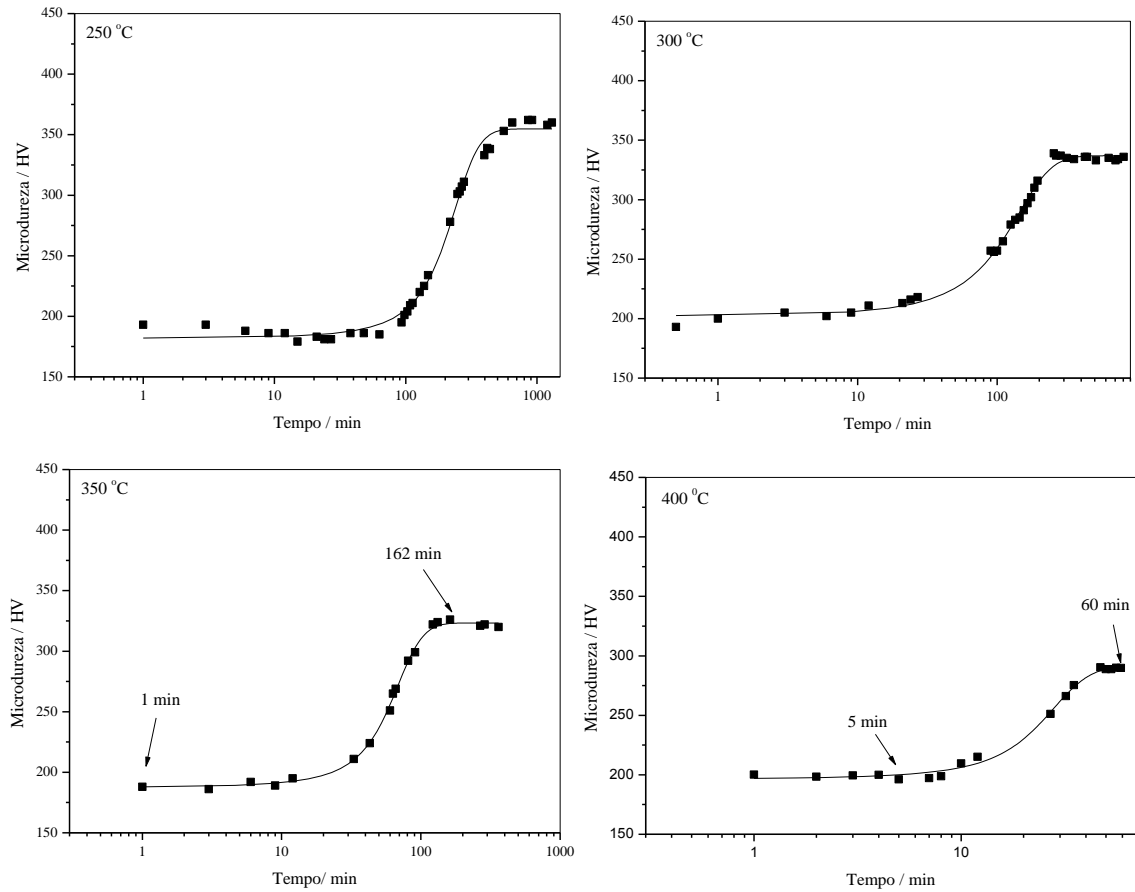
As Figuras 40-42 mostram os difratogramas de raios X obtidos para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 400 °C e para as ligas Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag envelhecidas a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento, correspondentes ao período de incubação e ao período de estabilização. Comparando os difratogramas de raios X obtidos em diferentes tempos de envelhecimento pode-se notar que,

para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, durante este processo ocorre a precipitação da fase bainítica, a precipitação de uma fase contendo Ag e a decomposição das fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L2}_1)$ formando as fases $\text{T}_3\text{-Cu}_3\text{AlMn}_2$, α e β_{Mn} . A presença da fase β_{Mn} pode ser evidenciada através uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), obtida para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 400 °C após 1000 min. Esta imagem mostra uma distância interplanar de 0,446 nm que corresponde ao plano (110) da fase β_{Mn} (Fig. 43). Para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag ocorre a precipitação da fase bainítica e a decomposição das fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L2}_1)$.

A Figura 44 mostra as micrografias ópticas (MO) obtidas a partir de amostras da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag envelhecidas a 250 °C em diferentes tempos. Nestas imagens pode-se notar que com o aumento do tempo de envelhecimento uma nova fase é formada nos contornos dos grãos (Fig. 44-b). Esta microestrutura corresponde à fase bainítica, que segundo dados da literatura [7, 35] promove um aumento na microdureza de ligas do sistema Cu-Al-Mn. As Figuras 45-47 mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as ligas Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag envelhecidas a 400 °C. Nestas micrografias pode-se notar a presença de uma microestrutura lamelar que corresponde à fase bainítica [7]. Na Fig. 45-d, obtida para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, pode-se notar um aumento da região dos contornos das lamelas da fase bainítica em tempos de envelhecimento mais elevados. Isso indica a formação de compostos intermetálicos provenientes da decomposição das fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L2}_1)$, produzidos durante a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C. Para todas as ligas pode-se notar que as lamelas da fase bainítica tornam-se mais espessas com o aumento do tempo de envelhecimento, sugerindo que esta fase é formada durante um processo termicamente ativado e controlado por difusão. Estas micrografias indicam que o aumento da dureza durante o processo de envelhecimento se deve principalmente à precipitação bainítica [7].

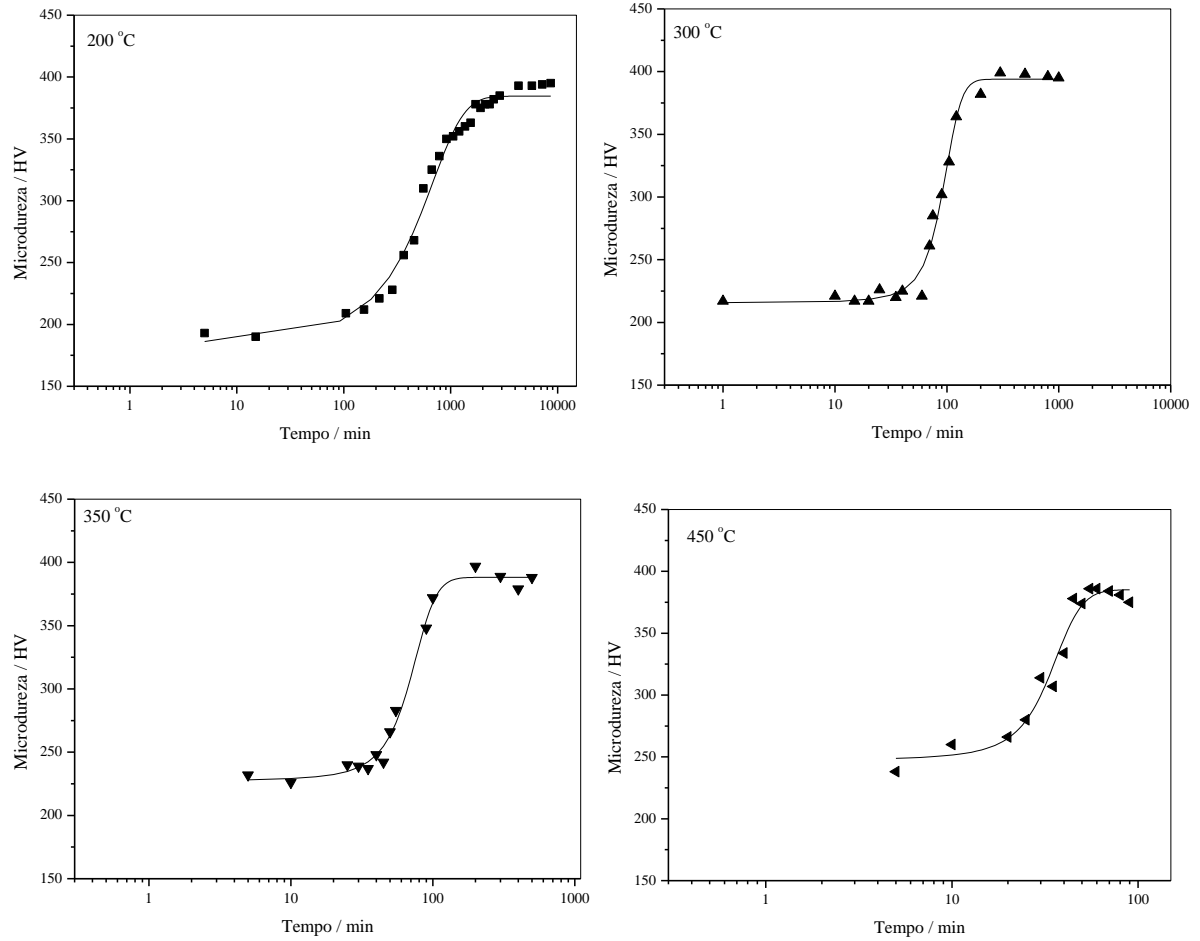
Na imagem da Figura 45-d pode-se observar o aparecimento de precipitados para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag ao longo do processo de envelhecimento. Estes estão mostrados mais detalhadamente na Figura 46-a. A Figura 46-b mostra os espectros de dispersão de energias de raios X (EDXS) obtidos nas regiões indicadas pelos números 1, 2 e 3 na imagem da Figura 46-a. Os espectros de EDXS mostram claramente que os precipitados observados são ricos em cobre, mas possuem uma fração relativa de Ag mais elevada que nas demais regiões ao redor do precipitado.

Figura 37. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



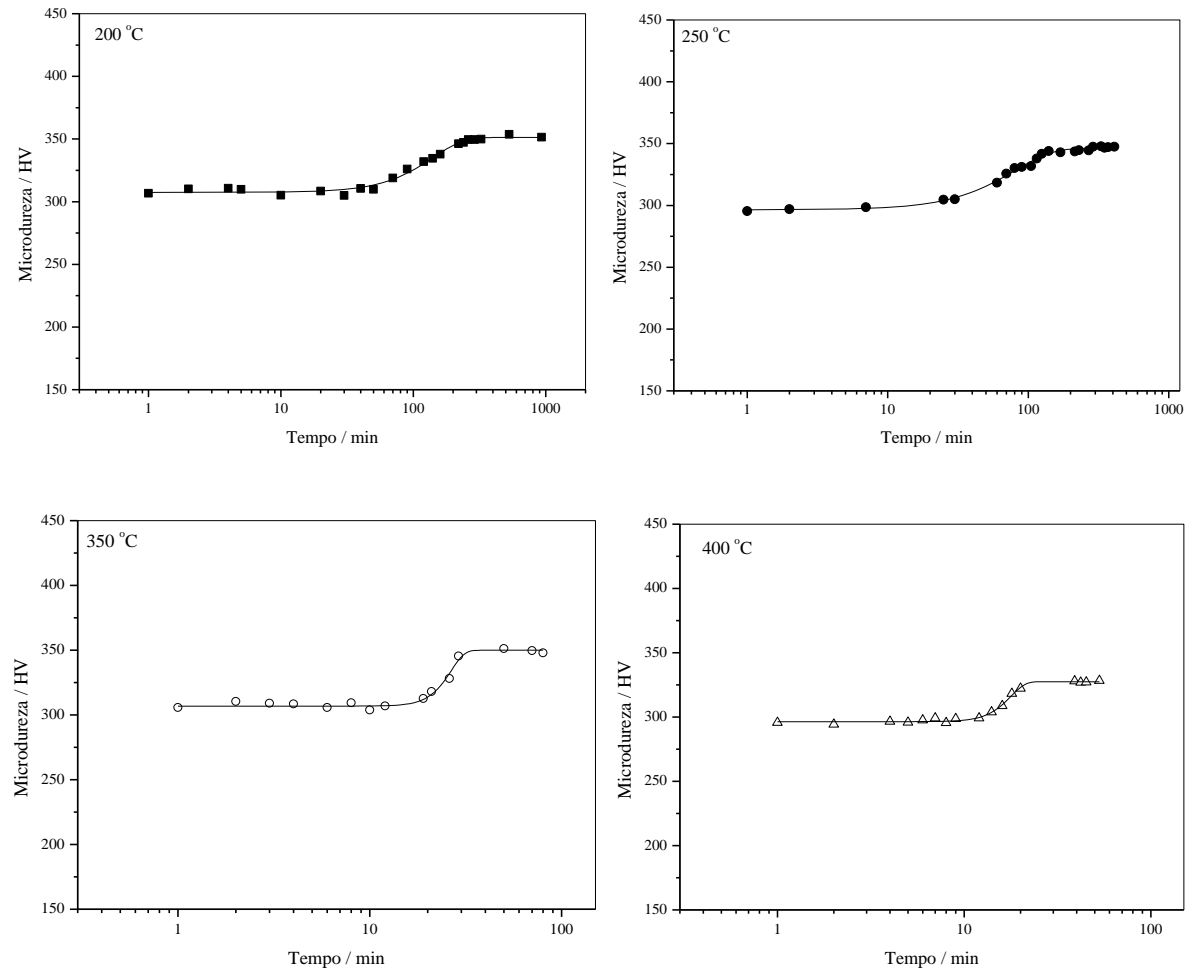
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 38. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



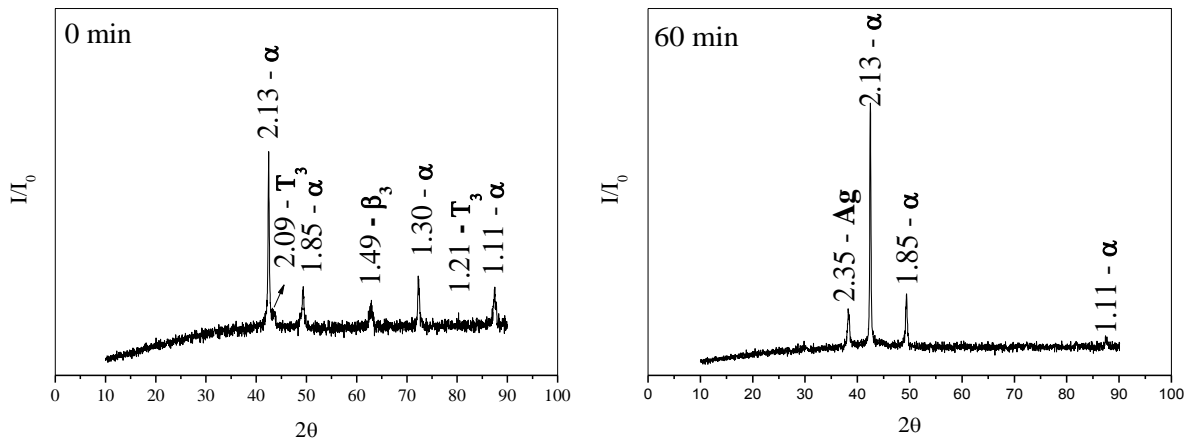
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 39. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



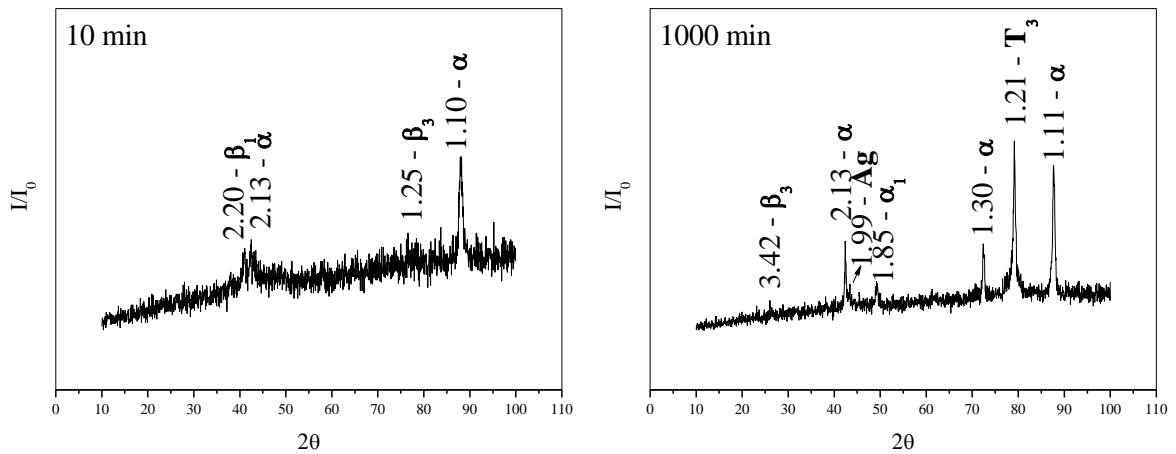
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 40. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 400 °C em diferentes tempos de envelhecimento.



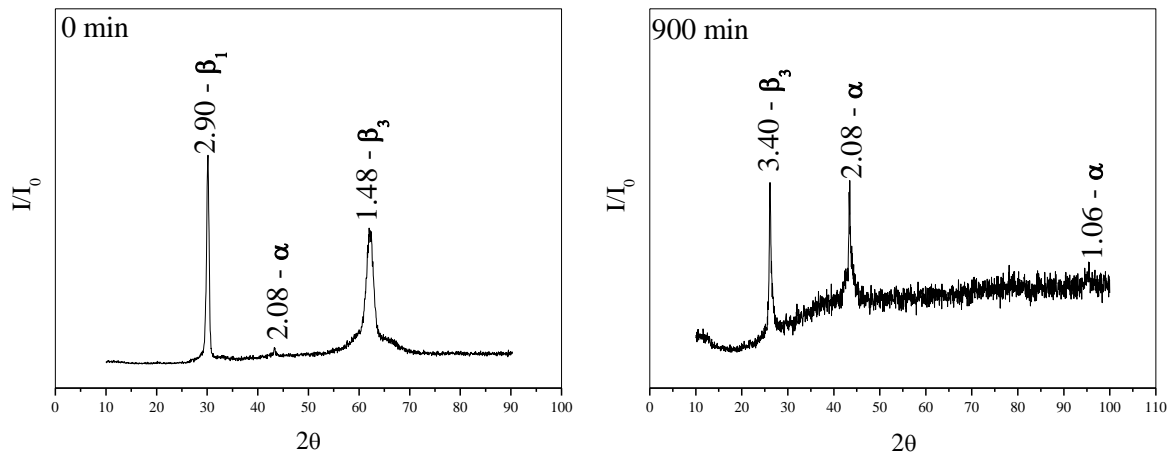
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 41. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.



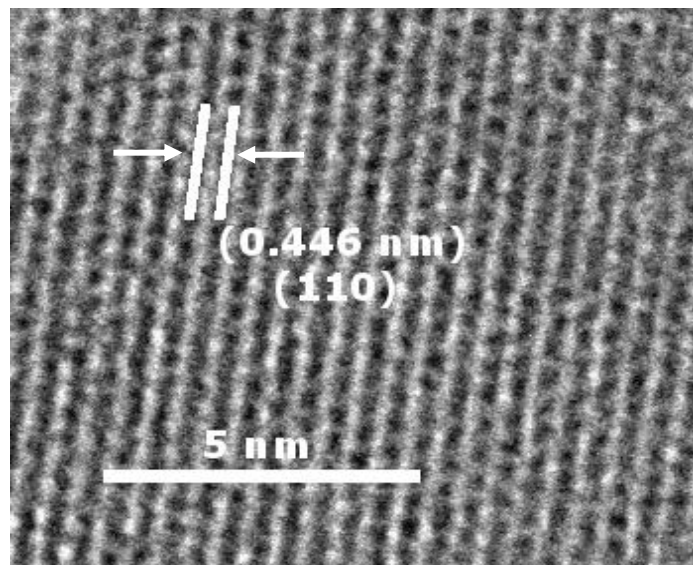
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 42. Difratogramas de raios X obtidos para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 43. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), obtida para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 400 °C após 1000 min, mostrando uma distância interplanar de 0,446 nm que corresponde ao plano (110) da fase β_{Mn} .



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 44. Micrografias ópticas obtidas a partir de amostras da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag envelhecidas a 250 °C por 1 min (a) e 63 min (b).

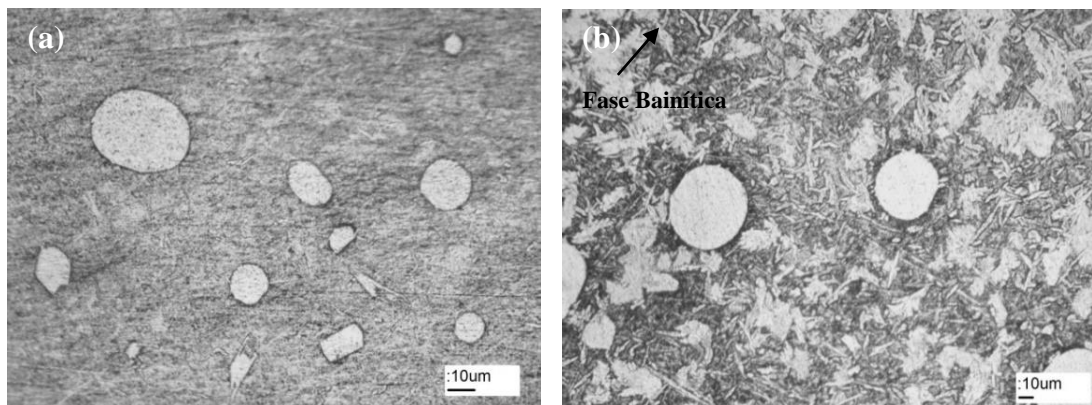
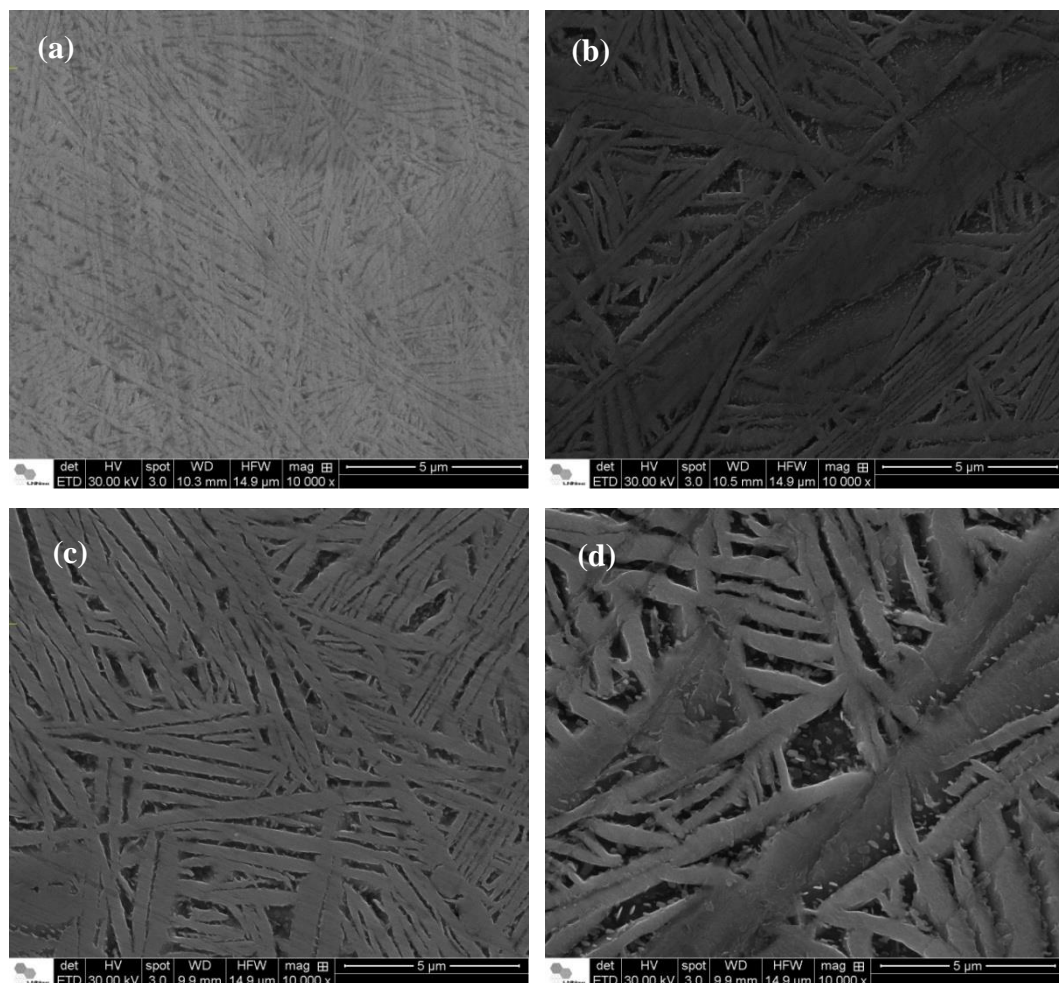
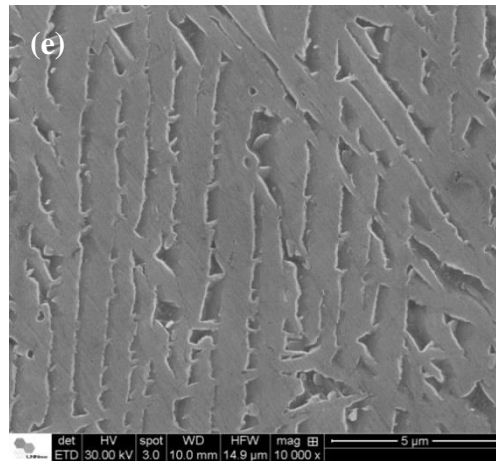


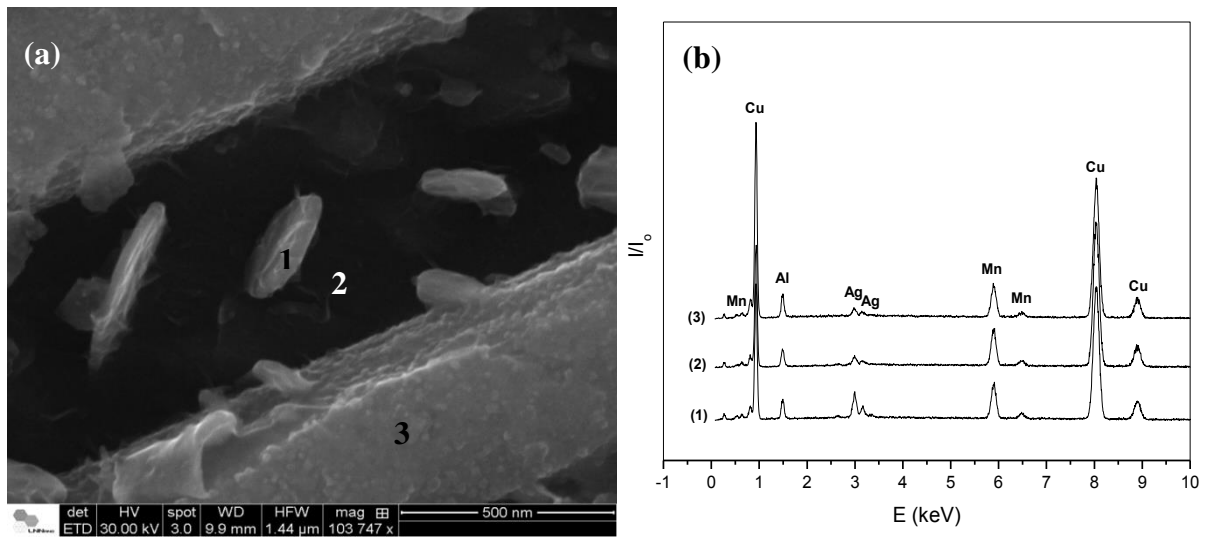
Figura 45. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag envelhecidas a 400 °C por 10 min (a), 60 min (b), 90 min (c), 500 min (d) e 1000 min (e).





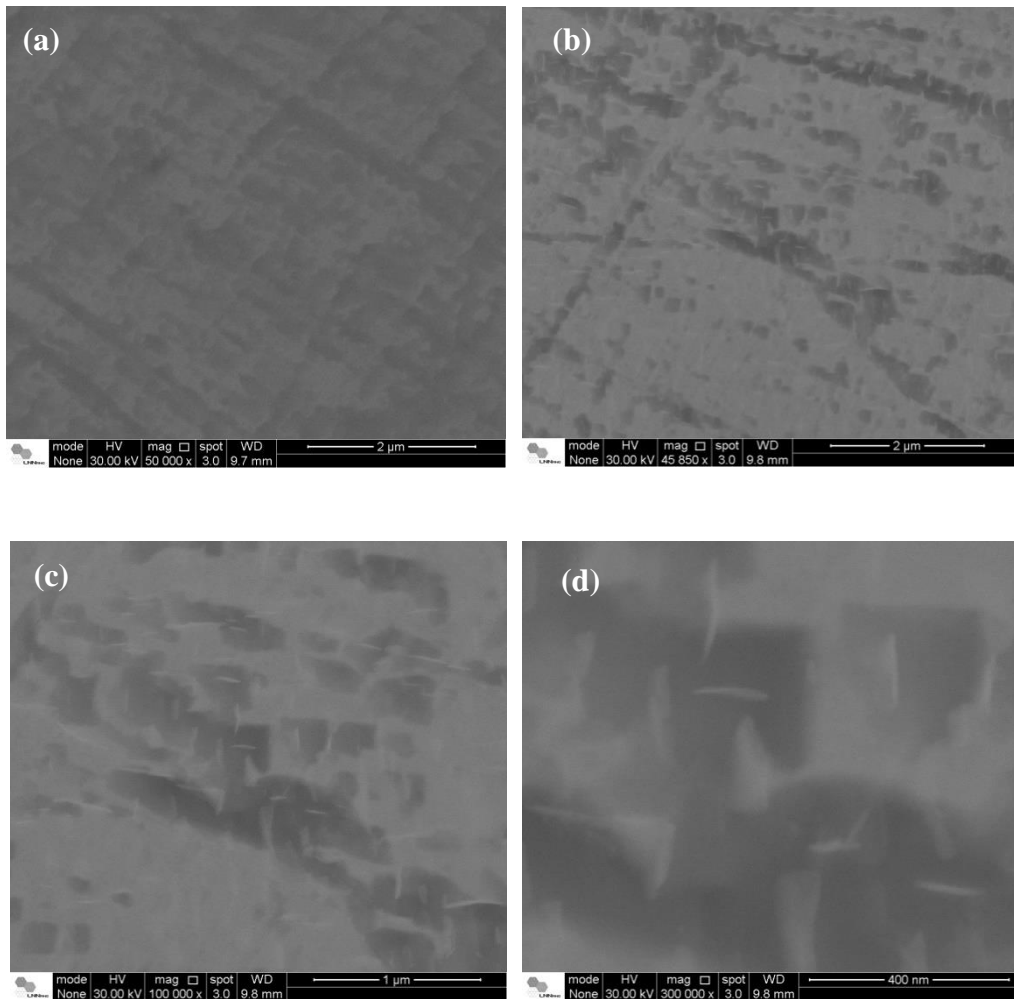
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 46. Precipitados formados durante envelhecimento da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag a 400 °C por 500 min (a) e EDXS obtidos nas regiões indicadas como 1, 2 e 3 (b).



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 47. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag envelhecida a 400 °C durante 3 min (a) e 20 min (b)-(c)-(d).



Fonte: Elaborado pela Autora.

Para estudar a cinética da precipitação bainítica foram construídos gráficos da fração transformada em função do tempo de envelhecimento. As Figuras 48-a, 49-a e 50-a mostram esses gráficos e o perfil das curvas obtidas sugere que esta precipitação deve estar associada com um processo de nucleação e crescimento, que pode ser descrito pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [7, 59].

$$y = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (\text{JMAK}) \quad (16)$$

que pode ser reescrita na forma

$$\ln [-\ln (1 - y)] = n \ln t + n \ln k \quad (\text{JMAK}) \quad (17)$$

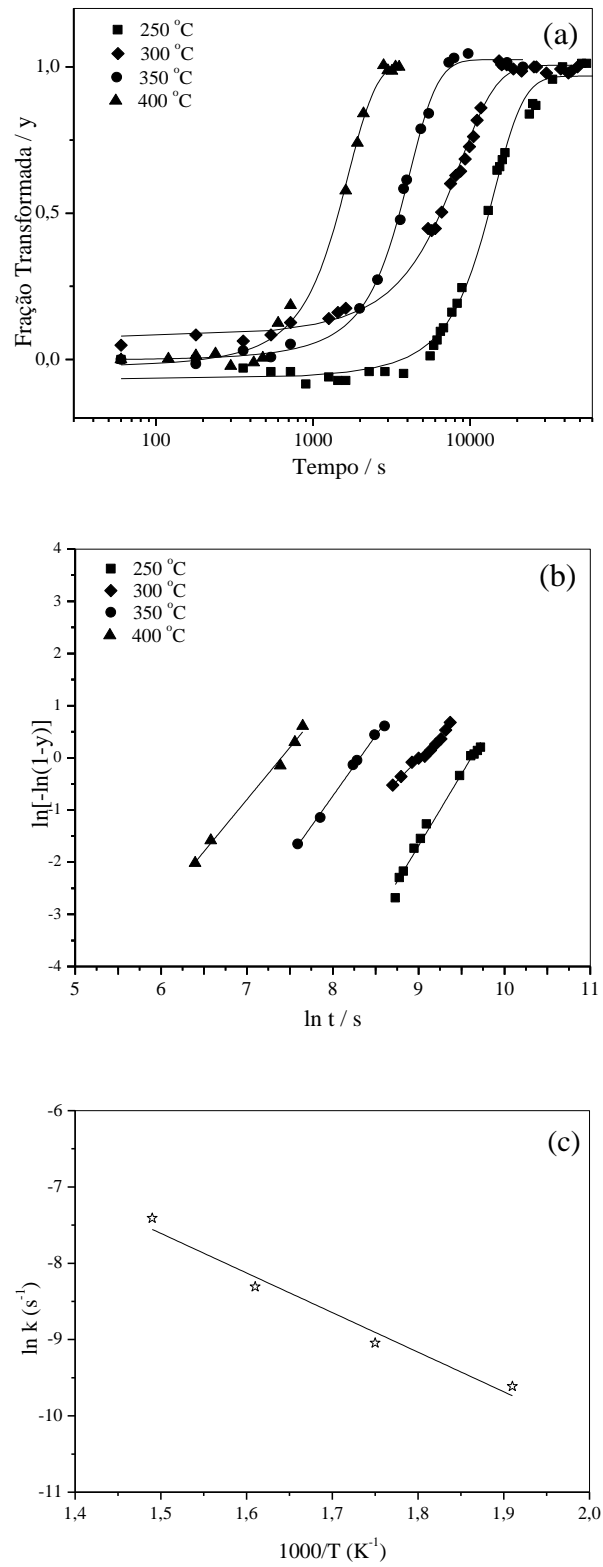
As Figuras 48-b, 49-b e 50-b mostram os gráficos de $\ln [-\ln (1 - y)]$ vs. $\ln t$ e as Tabelas 7-9 mostram os valores de n e k obtidos a partir destes gráficos. Os valores de n obtidos a partir do ajuste linear da equação de JMAK indicam que todos os processos reacionais associados com o envelhecimento das ligas correspondem a crescimento controlado por difusão [59]. Para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, o valor de n encontrado para o envelhecimento a 250 °C corresponde à taxa de nucleação crescente ($n > 2,5$). A partir de 300 °C a taxa de nucleação torna-se decrescente ($1,5 < n < 2,5$). Para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag o valor de n encontrado para o envelhecimento a 200 °C corresponde à taxa de nucleação igual a zero ($n = 1,5$). Em 300 °C a taxa de nucleação torna-se crescente ($n > 2,5$), a 350 °C a taxa de nucleação torna-se constante ($n = 2,5$) e a 450 °C a taxa de nucleação é decrescente ($1,5 < n < 2,5$). Todos os valores de n obtidos são devidos a crescimentos em todas as formas a partir de pequenas dimensões. Já os valores de n obtidos para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag indicam um crescimento controlado por difusão com todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação zero ($n = 1,5$) em 200 e 250 °C e taxa de nucleação crescente entre ($n > 2,5$) 350 e 400 °C. Essa variação nos valores de n indica que a temperatura interfere no mecanismo da reação de precipitação da fase bainítica das ligas estudadas, diferente do que já existe relatado na literatura [59].

Os parâmetros n obtidos indicam que a taxa de nucleação da fase bainítica atinge um máximo em torno de 300 °C. A partir de 350 °C a taxa de nucleação permanece constante, para que os núcleos formados possam crescer e as lamelas já formadas possam se tornar mais espessas, o que contribui para a diminuição da microdureza. A 400 °C a taxa de nucleação cresce novamente para a liga com 11%Al, sugerindo a presença de outro processo controlado por difusão que atinge o seu valor máximo em torno desta temperatura. Dados da literatura indicam que a formação da fase rica em Ag atinge a sua velocidade máxima em torno desta temperatura para ligas de Cu-Al-Ag [60]. Isso está de acordo com os dados experimentais obtidos que indicam um aumento na fração relativa de Ag nos nano precipitados de cobre (Fig 46). A 450 °C a taxa de nucleação na liga com 11%Al se torna decrescente. Isso sugere que nos intervalos de temperatura e tempo de envelhecimento estudados para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag a formação da fase rica em Ag torna-se menos efetiva e apenas o enriquecimento de precipitados de cobre por átomos de prata deve ocorrer. Este processo de difusão dos átomos de Ag para os nano precipitados de cobre interfere no mecanismo da reação de formação da fase bainítica e, conseqüentemente, deve alterar o valor da energia de ativação para a formação desta fase.

A constante k , nas Eq. (16) e (17) pode ser descrita pela equação de Arrhenius, mostrada da Eq. (8): $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, onde k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação do processo e R é a constante dos gases. As Figs. 48-c, 49-c e 50-c mostram os gráficos de $\ln k$ com o inverso da temperatura absoluta. Os valores da energia de ativação obtidos foram: $E_a = (43,1 \pm 5,0) \text{ kJ mol}^{-1}$ para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, $E_a = (33,9 \pm 3,5) \text{ kJ mol}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e $E_a = (28,3 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.

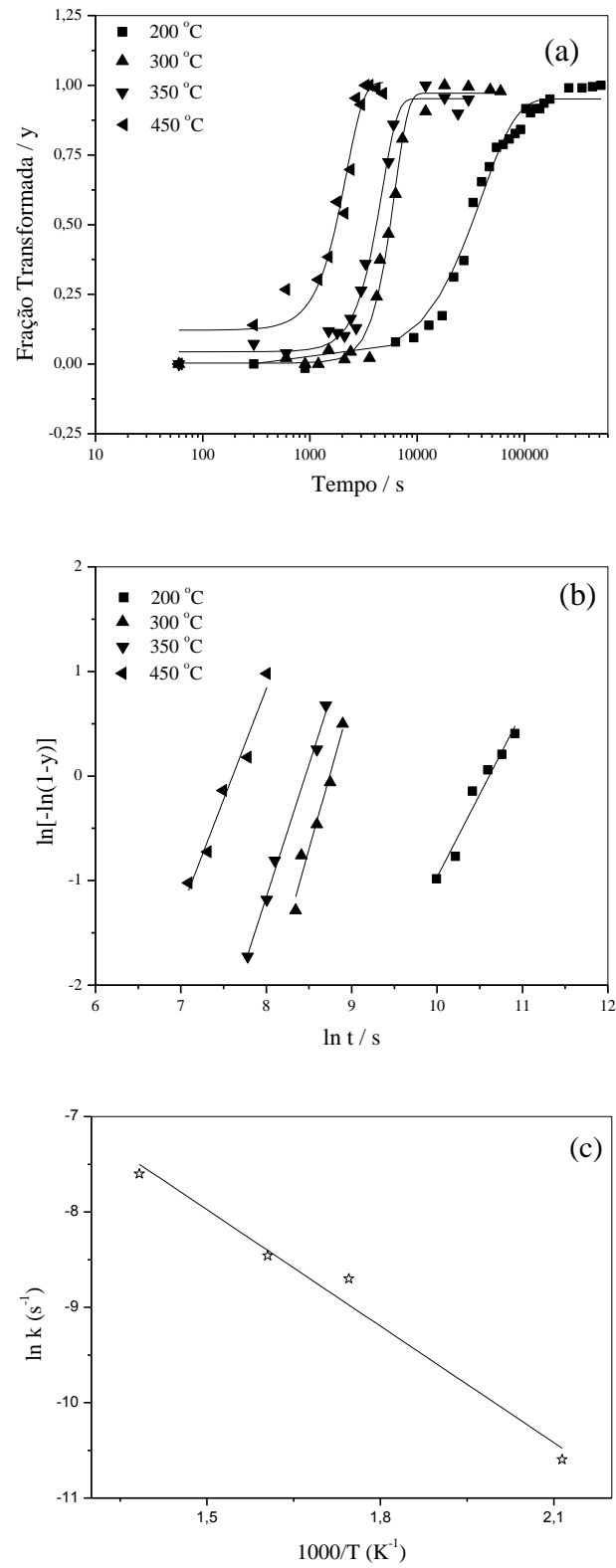
Os resultados obtidos no estudo cinético isotérmico indicam que o aumento na concentração de Al diminui a energia de ativação para o processo de precipitação. Esse processo em estudo é bastante complexo, compreendendo basicamente a ocorrência de quatro reações, conforme observado anteriormente: para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, ocorre a precipitação da fase bainítica (α), a precipitação de uma fase contendo Ag e a decomposição das fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L}_{21})$, formando as fases $\text{T}_3\text{-Cu}_3\text{AlMn}_2$, α e β_{Mn} . Para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag ocorre a precipitação da fase bainítica (α) e a decomposição das fases $\beta_1(\text{DO}_3)$ e $\beta_3(\text{L}_{21})$. Dentre essas reações, como também já foi observado, a reação dominante deve ser a precipitação da fase bainítica. A diminuição nos valores da energia de ativação deve estar associada principalmente à ocorrência da reação de precipitação de uma fase rica em Ag, que deve ocorrer com razoável intensidade na liga com 7%Al e vai diminuindo até não mais ser detectada na liga contendo 11%Al. Isso parece ser confirmado pelos resultados mostrados nas curvas DSC da Figura 27, onde é possível observar que o pico E_2 , correspondente à precipitação bainítica, diminui sua intensidade com o aumento na concentração de Al, enquanto o pico E_3 , que corresponde à precipitação da fase rica em Ag, aumenta sua intensidade e finalmente passa a ocorrer antes da precipitação bainítica, na liga contendo 11%Al. Assim, uma energia de ativação mais elevada seria necessária para a ocorrência simultânea das duas reações de precipitação e, conforme a segunda reação vai perdendo intensidade a energia de ativação diminui. Na verdade, a reação de precipitação de Ag não exatamente perde intensidade, mas passa a ocorrer de forma separada, como observado na curva DSC obtida para a liga contendo 11%Al. As variações na taxa de nucleação também devem estar associadas a essas mudanças no processo.

Figura 48. Gráficos de y vs. t (a); $\ln[-\ln(1-y)]$ vs. $\ln t$ (b) e $\ln k$ vs. $1000/T$ (c) para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag.



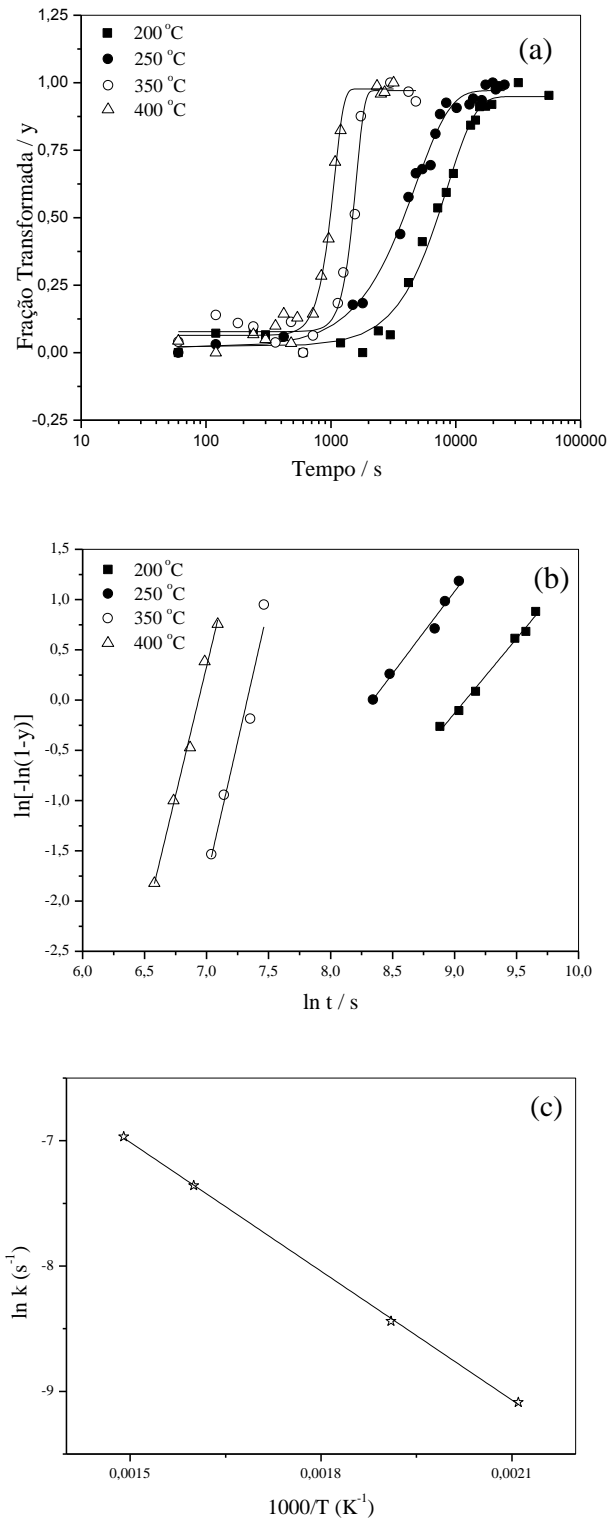
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 49. Gráficos de y vs. t (a); $\ln[-\ln(1-y)]$ vs. $\ln t$ (b) e $\ln k$ vs. $1000/T$ (c) para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 50. Gráficos de y vs. t (a); $\ln[-\ln(1-y)]$ vs. $\ln t$ (b) e $\ln k$ vs. $1000/T$ (c) para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 7. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag usando a equação de JMAK.

Temperatura / °C	$E_a/(kJmol^{-1})$								
	250 °C		300 °C		350 °C		400 °C		
Parâmetros	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	(43,1 ± 5,0)
Valores	2,8	6,69 x10 ⁻⁵	1,7	1,18x10 ⁻⁴	2,3	2,47x10 ⁻⁴	1,9	6,11x10 ⁻⁴	

Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 8. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag usando a equação de JMAK.

Temperatura / °C	$E_a/(kJmol^{-1})$								
	200 °C		300 °C		350 °C		450 °C		
Parâmetros	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	(33,9 ± 3,5)
Valores	1,5	2,47 x10 ⁻⁵	2,9	1,60x10 ⁻⁴	2,5	2,12x10 ⁻⁴	2,1	5,0x10 ⁻⁴	

Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 9. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag usando a equação de JMAK.

Temperatura / °C	$E_a/(kJmol^{-1})$								
	200 °C		250 °C		350 °C		400 °C		
Parâmetros	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	n	k / (s⁻¹)	(28,3 ± 0,4)
Valores	1,5	1,13x10 ⁻⁴	1,5	2,16x10 ⁻⁴	5,0	6,37x10 ⁻⁴	4,8	9,42x10 ⁻⁴	

Fonte: Elaborado pela Autora.

4.7. Estudo da variação da concentração de Al na ductilidade das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag

Muitos materiais, quando em serviço, estão sujeitos à forças ou cargas e, em tais situações, torna-se necessário conhecer as características do material e projetar o material a partir do qual ele é feito, de tal maneira que qualquer deformação resultante não seja excessiva e não ocorra fratura. O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Dentre as propriedades mecânicas importantes está a ductilidade [61].

Engenheiros de materiais e metalúrgicos estão preocupados com a produção e fabricação de materiais para atender as exigências de serviços conforme previsto por análises de tensão. Isto envolve necessariamente uma compreensão das relações entre microestrutura dos materiais e suas propriedades mecânicas. Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns são os executados sob tração. Neste tipo de ensaio, uma carga é deformada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais longo de um corpo de prova. O resultado de um ensaio de tração é geralmente registrado em um computador, em um gráfico de carga ou força em função do alongamento. As características de carga-deformação são dependentes do tamanho da amostra [61].

Para minimizar os efeitos geométricos, a carga e alongamento são normalizados de acordo com seus respectivos parâmetros de *tensão de engenharia* e *deformação de engenharia*. A tensão de engenharia é definida pela equação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (18)$$

onde F é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à seção reta da amostra e A_0 representa a área da seção reta original antes de qualquer carga. A unidades de tensão de engenharia no SI é MPa ($1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2$). A *deformação de engenharia* ε é definida como:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (19)$$

sendo l_0 o comprimento original antes de ser aplicada carga e l_i o comprimento instantâneo antes de ser aplicada carga. Algumas vezes a grandeza $(l_i - l_0)$ é substituída por Δl , e representa o alongamento da deformação ou variação no comprimento a um dado instante, conforme referência ao comprimento original.

A grande maioria dos materiais metálicos submetidos a uma tensão de tração relativamente baixa apresenta uma proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação observada, conforme a relação: $\sigma = E \cdot \varepsilon$. Esta relação é conhecida por lei de Hooke e a constante de proporcionalidade E, denominada módulo de elasticidade, fornece uma indicação da rigidez do material (resistência do material à deformação elástica) e depende fundamentalmente das forças de ligação atômica. O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais entre si é chamada de deformação elástica. À medida que o material é deformado além desse ponto, a tensão não é mais proporcional à deformação, ocorrendo então uma deformação permanente não recuperável, ou, deformação plástica. Para a maioria dos materiais metálicos, a transição do comportamento elástico para o plástico é gradual, ocorrendo uma curvatura no ponto de surgimento da deformação plástica, a qual aumenta mais rapidamente com a elevação de tensão [61].

A ductilidade de um material representa uma medida do grau de deformação plástica que foi suportado por este quando da fratura. Um material que experimenta uma deformação plástica muito pequena ou mesmo nenhuma deformação plástica quando da sua fratura é chamado de *frágil*. A ductilidade pode ser expressa como redução da área percentual (RA %), esta é definida como:

$$RA\% = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100\% \quad (20)$$

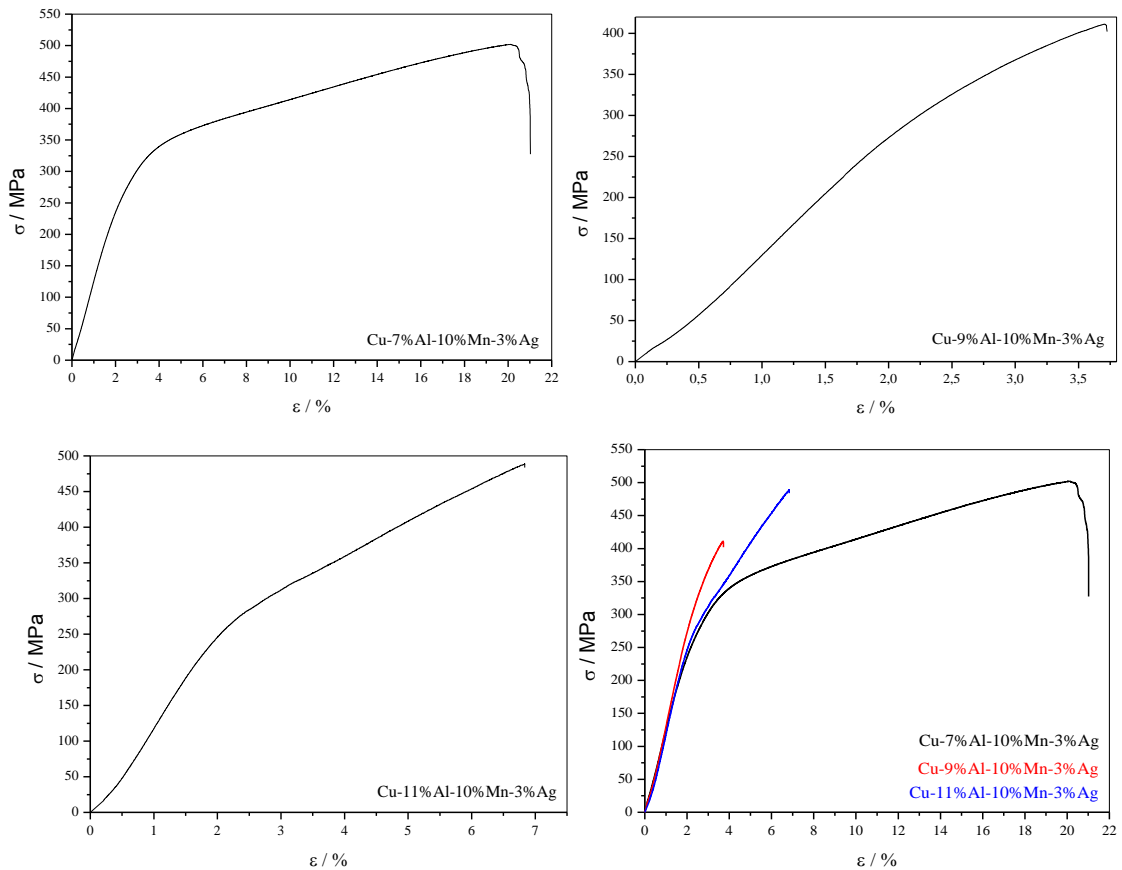
onde A_0 é a área original da seção reta e A_f é a área da seção reta no ponto de fratura.

Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante, pois dá uma indicação do grau segundo o qual uma estrutura irá se deformar plasticamente antes de fraturar, bem como especifica o grau de deformação permissível durante operações de fabricação [61]. Desta forma, foram realizados ensaios de tensão-deformação nas ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C. Para tanto, os corpos de prova foram deixados a 850 °C por 1 h e resfriados em água a 0 °C para produzir as fases ordenadas a partir da β (A2) de alta

temperatura. Cabe ressaltar que em nenhuma das amostras a fase martensítica pode ser produzida após este tratamento térmico.

Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, sem extensômetro e com velocidade de avanço igual a 0,50 mm/min. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 51 e alguns parâmetros obtidos a partir destas curvas seguem na Tabela 10.

Figura 51. Curvas das variações da tensão axial em função do percentual de deformação.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 10. Parâmetros mecânicos das ligas estudadas.

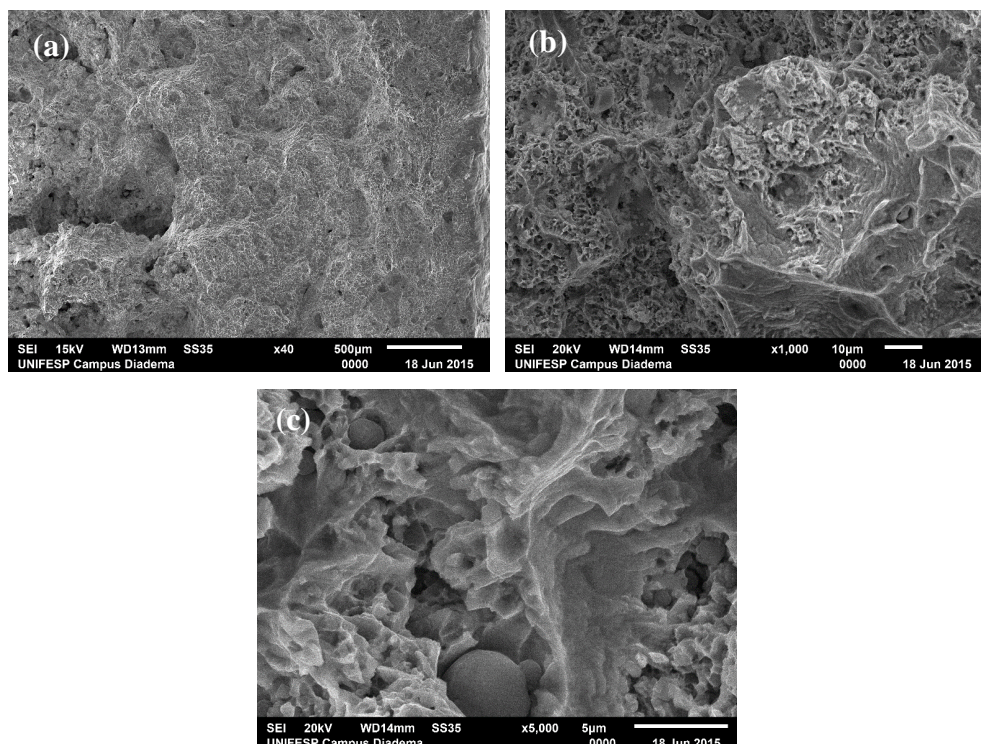
Ligas	$\sigma_{ruptura}$	$\sigma_{máxima}$	Diminuição de área / %	Deformação máxima / %
Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag	480	508	24,6	17,0
Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag	409	411	0,0	0,5
Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag	484	488	0,0	3,0

Fonte: Elaborado pela Autora.

De acordo com a literatura, os materiais que possuem deformação de fratura inferior a aproximadamente igual a 5% são considerados frágeis [61]. Desta forma as ligas Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag, por apresentarem deformação de fratura de 0,5% e 3,0 %, respectivamente, são consideradas frágeis e a liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag apresenta uma maior ductilidade, quando comparada com as ligas que possuem teor mais elevado de alumínio. Isso está de acordo com os dados da literatura [61] que mostram um menor grau de ordenamento para as ligas com menor quantidade de alumínio.

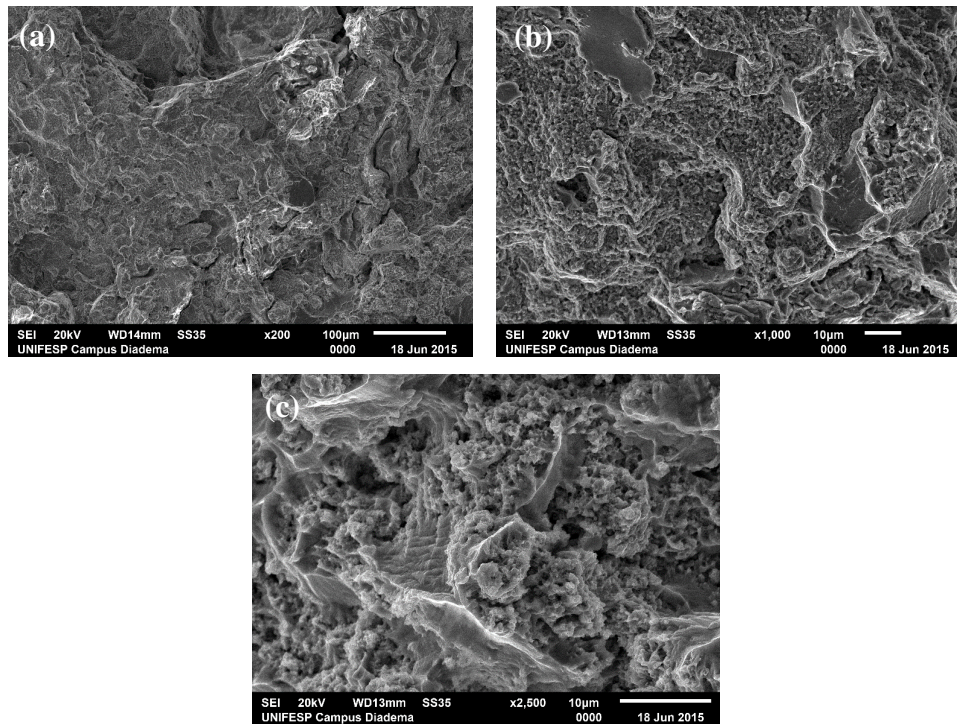
As Figuras 52-54 mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a partir das secções transversais da região de rompimento das amostras. Na Figura 52, obtida a partir de amostras da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag, pode-se observar a presença de microcavidades que são características de uma fratura em amostras dúcteis. Já as imagens da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag (Fig. 53) mostram características de amostra com rompimento dúctil-frágil. As imagens produzidas a partir da liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag (Fig. 54) mostram características de amostra frágil com rompimento intergranular [61]. Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que a diminuição do teor de Al e, conseqüentemente do grau de ordenamento, contribuem para tornar as ligas Cu-x%Al-10%Mn-3%Ag mais dúcteis.

Figura 52. Micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal da amostra da liga Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag após a ruptura, aumento x40 (a), x1000 (b) e x5000(c).



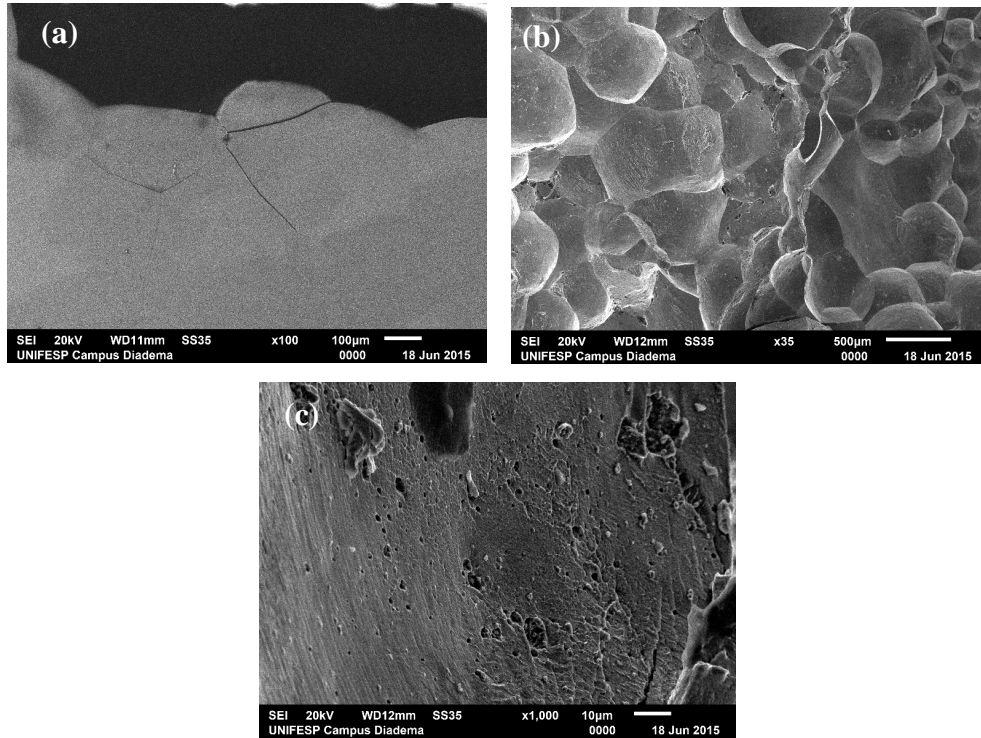
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 53. Micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal da amostra da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag após a ruptura, aumento x200 (a), x1000 (b) e x2500(c).



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 54. Micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal da amostra da liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag após a ruptura. Imagem da superfície da liga imediatamente antes da fratura (a); imagem da secção transversal da fratura (b) e imagem da superfície do grão no interior da fratura (c).



Fonte: Elaborado pela Autora.

5. CONCLUSÕES

Para as ligas inicialmente submetidas ao tratamento térmico de recozimento, foi possível verificar que estas apresentaram as fases estáveis esperadas a partir de dados da literatura, como também, as fases metaestáveis β_1 e β_3 , dando indício da ocorrência da decomposição espinodal nas ligas inicialmente recozidas. A ocorrência desta transição de fase, em torno de 250 °C, foi confirmada a partir de medidas da resistividade elétrica com a temperatura. Ainda a partir das curvas DSC foi possível notar a presença de um evento térmico, em torno de 470 °C, associado à dissolução de precipitados ricos em Ag e às transições $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$, $\alpha + \beta_{\text{Mn}} + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \text{T}_3 + \alpha$, para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, e às transições $\beta_3(\text{L2}_1)_\text{P} \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ e $\alpha + \gamma_2 + \text{T}_3 \rightarrow \beta_2(\text{B2}) + \gamma_2 + \alpha$, para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag. Também foi possível verificar um comportamento similar nas variações dos valores de microdureza para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag. Já para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag notou-se um comportamento diferente na variação da microdureza, quando comparado com as demais ligas. Essa mudança deve estar relacionada às diferentes transformações observadas em decorrência das diferentes fases presentes na liga inicialmente recozida.

Para as ligas inicialmente submetidas a tempera a partir de 850 °C em água a 0 °C foi possível notar, analisando-se as curvas DSC, a presença de seis eventos térmicos para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag e de quatro eventos térmicos para a liga Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag. O evento endotérmico E_1 , em torno de 100 °C, observado para as ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag deve corresponder à decomposição das fases $\beta_3(\text{L2}_1)$ e $\beta_1(\text{DO}_3)$, formando as fases α , $\text{T}_3\text{-Cu}_3\text{Al}_2\text{Mn}$ e β_{Mn} . O evento exotérmico E_2 , que ocorre nas três ligas estudadas, corresponde à precipitação da fase bainítica (α). O evento endotérmico E_3 , observado nas três ligas, é devido à precipitação da fase rica em Ag. No caso da liga contendo 11%Al a precipitação da fase rica em Ag ocorre antes da precipitação bainítica. Esses processos devem estar relacionados com a variação da solubilidade da prata na matriz. O evento E_4 , em torno de 480 °C, que ocorre para as ligas com 7 e 9%Al deve estar associado à dissolução da fase rica em Ag. O evento E_5 , em torno de 500 °C, deve corresponder à formação da fase $\beta_2(\text{B2})$ e o evento E_6 deve estar relacionado à transição $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$. Comparando-se as curvas DSC obtidas para as diferentes composições, nota-se que a variação da concentração de Al interfere no comportamento térmico das ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag. A partir das medidas isocrônicas da microdureza

foi possível notar que o valor de dureza inicial das ligas diminui com a diminuição da concentração de Al, devido a um maior grau de ordenamento nas ligas contendo um teor mais elevado de Al. Isto está associado ao fato de que quanto menos alumínio, mais cobre possui a liga, e assim maior a quantidade de fase α . Também se observou que a liga com maior concentração de Al (11%Al), possui uma variação menor nos valores de microdureza no intervalo de temperaturas entre 200 e 300 °C que as demais ligas, e isto deve estar relacionado à precipitação de uma menor fração de fase bainítica nesta liga.

Desta forma, os resultados mostraram que o aumento de 7 para 9%Al não modifica o comportamento térmico e a dureza das ligas Cu-7%Al-10%Mn-3%Ag e liga Cu-9%Al-10%Mn-3%Ag, pois as curvas obtidas apresentaram o mesmo perfil, indicando que elas passam pelas mesmas transições. Porém o aumento de 9 para 11%Al provoca uma mudança nas transformações pelas quais a liga passa, modificando assim o seu comportamento térmico e os valores da microdureza.

Os resultados obtidos no estudo cinético isotérmico indicam que o aumento na concentração de Al diminui a energia de ativação para o processo de precipitação. Esse processo em estudo é bastante complexo, compreendendo basicamente a ocorrência de várias reações, sendo que a reação dominante deve ser a precipitação da fase bainítica. A diminuição nos valores da energia de ativação deve estar associada principalmente à ocorrência da reação de precipitação de uma fase rica em Ag, que deve ocorrer com razoável intensidade na liga com 7%Al e vai diminuindo até não mais ser detectada na liga contendo 11%Al. Isso parece ser confirmado pelos resultados de DSC onde é possível observar que o pico correspondente à precipitação bainítica diminui sua intensidade com o aumento na concentração de Al, enquanto o pico correspondente à precipitação da fase rica em Ag aumenta sua intensidade e finalmente passa a ocorrer antes da precipitação bainítica, na liga contendo 11%Al. Assim, uma energia de ativação mais elevada seria necessária para a ocorrência simultânea das duas reações de precipitação e, conforme a segunda reação vai perdendo intensidade a energia de ativação diminui. As variações na taxa de nucleação também devem estar associadas a essas mudanças no processo.

Os resultados correspondentes aos testes de tensão-deformação indicaram que as ligas com maior teor de Al são mais frágeis, confirmando o que se encontra na literatura e indicando que a presença da fase ordenada $\text{Cu}_2\text{MnAl}(\text{L}2_1)$ deve interferir no comportamento mecânico das ligas estudadas. As ligas com maior teor de Al devem apresentar uma quantidade maior desta fase ordenada, o que deve contribuir para o aumento na fragilidade das ligas estudadas. Assim, pode-se considerar que as ligas com menor concentração de Al

apresentam um grau de ordenamento menor e, portanto, uma maior ductilidade. Os resultados indicam também que a liga contendo 11%Al tem um comportamento um pouco melhor do que a liga contendo 9%Al. Isto pode estar associado com a presença da prata que, devido a sua baixa solubilidade na matriz Cu-Al-Mn, aumenta o teor relativo de Al na liga. Com o aumento na concentração de Al, a solubilidade da prata aumenta e sua influência no teor relativo de Al diminui.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, R. G. dos. Diagrama de fases. In: _____. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Campinas: Ed. Unicamp, 2006. Cap. 4, p. 78-116.
- 2 DOHERTY, R. D. Diffusive phase transformations in the solid state. In: CAHN, R.; HAASEN, P. (Ed.). **Physical metallurgy**. 4th ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1996 . v. 2, Chap. 15, p. 1364-1372.
- 3 SHEWMON, P. G. **Transformations in metals**. New York: McGraw-Hill, 1969.
- 4 BURKE, J. **Kinetics of phase transformations in metals**. London: George Allen, 1965.
- 5 SERVI, I. S.; TURNBULL, D. Thermodynamics and kinetics of precipitation in the copper-cobalt system. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 2, p. 161-169, 1966.
- 6 MITTEMEIJER, E. J. et al. Analysis of transformations kinetics by nonisothermal dilatometry. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, n. 8, p. 1441-1445, 1986.
- 7 SUTOU, Y. et al. Effects of ageing on bainitic and thermally induced martensitic transformations in ductile Cu–Al–Mn-based shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 57, p. 5748-5758, 2009.
- 8 LEMENT, B. S.; COHEN, M. A dislocation-attraction model for the 1st stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 5, p. 469-476, 1956.
- 9 TWEEDALE, J. G. **The mechanical properties of metals**. London: George Allen, 1964.
- 10 KEHL, G. L. **The principles of metallographic laboratory practice**. New York: McGraw-Hill, 1949.
- 11 BUNSHAH, R. F. **Techniques of metals research: measurement of mechanical properties**. New York: John Wiley, 1971.
- 12 OLIVEIRA, J. P. et al. Laser welded superelastic Cu–Al–Mn shape memory alloy wires. **Materials and Design**, v. 90, p. 122-128, 2016.
- 13 HUANG, W. M. et al. Shape memory materials. **Materials Today**, v. 13, n. 7/8, p. 54-61, 2010.
- 14 SAUD, S. N. et al. Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti). **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, p. 1158-1170, 2015.
- 15 OLIVEIRA, C. A. N. et al. Caracterização do efeito memória de forma reversível de molas de Cu-Zn-Al. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 79-86, 2009.

- 16 VILLARINHO, D. J. et al. Liga com memória de forma: estudo preliminar do grampo de Judet de NiTiNol e sua possível aplicação em tórax instável. **Revista HCPA**, v. 30, n.1, p. 43-48, 2010.
- 17 CASTILHO, W. S.; SILVA, E. P. Algumas aplicações das ligas com memória de forma. **Sinergia**, v. 12, n. 1, p. 99-108, 2011.
- 18 NASCIMENTO, F. C. et al. Estudo do efeito de memória de forma em ligas inoxidáveis usando ensaio de compressão. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 3, p. 493-499, 2010.
- 19 ADORNO, A. T. et al. Thermal behavior of CuAl alloys near the α -CuAl solubility limit. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, n.1, p. 221-229, 2001.
- 20 ADORNO, A. T. et al. Isothermal aging kinetics in the Cu-19at.%Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1/2, p. 150-157, 2001.
- 21 KAINUMA, R. et al. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, p. 191-200, 1998.
- 22 BOUCHARD, M.; THOMAS, G. Phase transitions and modulated structures in ordered (Cu-Mn)₃Al. **Acta Metallurgica**, v. 23, p. 1485-1500, 1975.
- 23 CASTRO, M. L.; ROMERO, R. Isothermal decomposition of the Cu-22.72Al-3.55Be (at%) alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 287, n. 1, p. 66-71, 2000.
- 24 ZÁRUBOVÁ, N.; NOVÁK, V. Phase stability of CuAlMn shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 378, n. 1/2, p. 216-221, 2004.
- 25 OBRADÓ, E. et al. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape memory alloys. **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14245-14255, 1998.
- 26 DAR, R. D. et al. Grain boundary engineering of Co-Ni-Al, Cu-Zn-Al, and Cu-Al-Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile solid solution phase. **Scripta Materialia**, v. 115, p. 113-117, 2016.
- 27 YANG, J. et al. Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy. **Materials Science & Engineering: A**, v. 664, p. 215-220, 2016.
- 28 SADE, M. et al. Diffusive phenomena and pseudoelasticity in Cu-Al-Be single crystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 309-317, 2015.
- 29 DASGUPTA, R. et al. Role of alloying additions on the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 620, p. 60-66, 2015.
- 30 SUTOU, Y. et al. Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 378, p. 278-282, 2004.
- 31 ŠIMŠIĆ, Z. S. et al. Thermal analysis and microstructural investigation of Cu-rich alloys in the Cu-Al-Ag system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, p. 486-492, 2014.

- 32 SADE, M. et al. Effect of grain size on stress induced martensitic transformations in a Cu-Al-Be polycrystalline shape-memory alloy. Pseudoelastic cycling effects and microstructural modifications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 609, p. 300-309, 2014.
- 33 KAINUMA, K. et al. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 8, p. 2187-2195, 1996.
- 34 MARCOS, J. et al. Kinetics of the phase separation in Cu-Al-Mn alloys and the influence on martensitic transformations. **Philosophical Magazine**, v. 84, p. 45-68, 2004.
- 35 SUTOU, Y. et al. Development of medical guide wire of Cu-Al-Mn-base superelastic alloy with functionally graded characteristics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 69, p.64-69, 2004.
- 36 ROSATTO, S. S. et al. Electrochemical studies of copper-aluminum-silver alloys in 0.5 M H₂SO₄. **Electrochimica Acta**, v. 46. n. 7, p. 1043-1051, 2001.
- 37 SANTOS, C. M. A. et al. Phase transformations and aging of the Cu_{72.9}Al_{15.0}Mn_{10.5}Ag_{1.6} alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 587-592, 2016.
- 38 SANTOS, C. M. A. et al. Influence of Al concentration on the thermal behavior of Cu-Al-Mn-Ag alloys initially annealed. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, p. 17-20, 2015.
- 39 SILVA, R. A. G. et al. Characteristics of the Cu-18.84at.%Al-10.28at.%Mn-1.57at.%Ag alloy after slow cooling from high temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p. 1233-1238, 2015.
- 40 ADORNO, A. T. et al. Effect of Ag additions on the β phase formation reaction in the Cu-9 wt.%Al-6 wt.%Mn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 275-279, 2015.
- 41 SILVA, R. A. G. et al. Precipitation hardening in the Cu-11wt.%Al-10wt.%Mn alloy with Ag addition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 178-181, 2015.
- 42 CARVALHO, T. M. et al. Effect of the Heusler phase formation on the magnetic behavior of the Cu-10wt.%Mn alloy with Al and Ag additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 283-286, 2015.
- 43 ADORNO, A. T. et al. Bainitic precipitation in the Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn-5wt.%Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. S153-S155, 2014.
- 44 SANTOS, C. M. A. et al. Martensite decomposition in Cu-Al-Mn-Ag alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 156-159, 2013.
- 45 SILVA, R. A. G. et al. Investigation of thermal, mechanical and magnetic behaviors of the Cu-11%Al alloy with Ag and Mn additions. **Materials Characterization**, v. 75, p. 194-199, 2013.
- 46 SILVA, R. A. G. et al. Effect of Ag addition on phase transitions of the Cu-22.26at.%Al-9.93at.%Mn alloy. **Thermochemica Acta**, v. 554, p. 71-75, 2013.

- 47 SILVA, R. A. G. et al. Ag-rich precipitates formation in the Cu-11%Al-10%Mn-3%Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 160-162, 2013.
- 48 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on the reverse martensitic transformation in the Cu-10 mass%Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 241-246, 2006.
- 49 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Reverse martensitic transformation in the Cu-10wt% Al-6wt%Ag alloy. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 23, p. 6217-6221, 2005.
- 50 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Ageing behavior in the Cu-10wt.%Al and Cu-10wt.%Al-4wt.%Ag alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, p. 139-144, 2009.
- 51 SILVA, R. A. G. et al. Influence of Ag additions on the thermal behavior of the Cu-11wt.%Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 117-121, 2009.
- 52 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Phase transformations in the Cu-Al alloy with Ag addition. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 79, p. 445-449, 2005.
- 53 MICHELS, H. T. Effects of temperature and humidity on the efficacy of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* challenged antimicrobial materials containing silver and copper. **Letters in Applied Microbiology**, v. 49, n. 2, p. 191-195, 2009.
- 54 GUILMANY, J. et al. A new Cu-based SMA with extremely high martensitic transformation temperatures. **Journal de Physique IV**, v. 5, n. C2, p. 361-365, 1995.
- 55 SUTOU, Y. et al. Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 896-901, 2008.
- 56 MURRAY, J. L. The aluminium-copper system. **International Metallurgical Review**, v. 30, p. 211-233, 1985.
- 57 CHANG, Y. A. et al. **Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-metal systems**. Milwaukee: International Copper Research Association, 1979.
- 58 MONTECINOS, S. et al. Kinetics of isothermal decomposition in polycrystalline β CuAlBe alloys. **Intermetallics**, v. 18, p. 36-41, 2010.
- 59 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys-part I**. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- 60 ADORNO, A.T. et al. Ag precipitation and dissolution reactions in the Cu-3wt.%Al-4 wt.%Ag alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 441, p. 259-265, 2006.
- 61 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.